Über den Einfluss der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen.

Eduard Lenzinger.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546709_0081

Über den Einfluss der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Eduard Lenzinger

aus Basel

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Basel

Buchdruckerei A. Apel

1913

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. *Rupe* und Dr. Fr. *Fichter*.

BASEL, den 31. Oktober 1912.

Rud. Fueter, Dekan.

Meinen lieben Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer und Vorgesetzten,

Herrn Prof. Dr. **Hans Rupe,**

für seine bewährten Ratschläge und die Unterstützungen, die ich im Verlaufe dieser Arbeit von ihm erhalten habe, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

BASEL, Oktober 1912.

Einleitung.

Die vorliegende Arbeit bildet einen neuen Beitrag zu einer Reihe von Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Konstitution und optischer Aktivität bei organischen Verbindungen, die im Laufe der letzten zehn Jahre unter der Leitung von Herrn Prof. *Rupe* im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden sind.

Als Studienmaterial dienten dabei sowohl aliphatische wie aromatische Karbonsäuren, deren spezifisches Drehungsvermögen durch Überführung in ihre Carvoxime und Ester des optisch aktiven Amylalkohols, vorzugsweise aber durch Veresterung mit dem aktiven, hydroaromatischen Alkohol Menthol untersucht worden ist.

Die Hauptergebnisse dieser umfangreichen Forschungen sind niedergelegt in verschiedenen Publikationen in den Annalen der Chemie[1]), wovon hier folgende Sätze hauptsächlich in Betracht kommen:

1. In den Estern von Säuren mit optisch aktivem Alkohol muss der negative Rest unmittelbar mit dem α-Kohlenstoffatom verbunden sein, damit er die spezifische Drehung erhöht. In weiterer Entfernung dagegen setzt er diese herab.
2. Ungesättigte Gruppen wirken im allgemeinen auf das Drehungsvermögen verstärkend ein; infolgedessen sinkt auch die Aktivität durch Hydrierung.
3. Eine Häufung von negativen Gruppen verkleinert die spezifische Drehung des betreffenden Esters.
4. Ersatz von Methyl durch Phenyl veranlasst eine Abnahme des Drehungsvermögens.
5. Die polare Wirkung, d. h. der direkte Einfluss des positiven Radikals CH_3 — und des negativen Radikals C_6H_5 — genügt oft nicht allein zur Erklärung der Änderungen des

[1]) *H. Rupe*, Ann. d. Chemie *327*. 157; *369*. 311; *373*. 121.

Drehungsvermögens. Während die Kohlenstoffdoppelbindung z. B. fast nur polar auf das asymmetrische Kohlenstoffatom einwirkt, kommt dem Phenylrest infolge seiner Masse noch eine Schwerewirkung (Hebelwirkung) zu. Man kann dabei den Drehpunkt des Systems in das α-Kohlenstoffatom gelegt denken und als einen Hebelarm das Molekül des Menthols, als andern den Rest der angelagerten Säure betrachten; die Wirkung der Phenylgruppe tritt dann um so deutlicher hervor, je weiter sie vom asymmetrischen Komplexe entfernt ist. Je näher sie diesem letzteren steht, desto mehr wird ihr Einfluss durch die polare Wirkung verdeckt. Solche dynamische oder Hebelwirkungen kann man auch bei ungesättigten Säuren mit Seitenketten annehmen.

6. Racemische Säuren können unter Umständen durch die Veresterung mit Menthol in ihre optisch aktiven Komponenten gespalten werden.

Weitere Untersuchungen, die im hiesigen chemischen Institut der Universität im Gange sind, haben diese Theorien nicht nur bestätigt, sondern auch wieder eine Anzahl neuer Gesichtspunkte für die Erforschung dieses schwierigen Gebietes geliefert, so dass die Hoffnung, schliesslich einen vollkommen klaren Einblick in die bestehenden Verhältnisse zu gewinnen, immer mehr berechtigt ist.

Meine Aufgabe war speziell die Untersuchung der optischen Eigenschaften der Menthylester der Acetyl- und Benzoylessigsäure. Der erstere ist schon früher dargestellt worden, Benzoylessigsäurementhylester dagegen ist neu. Beide Körper sind wie die entsprechenden Äthylester im Stande, durch Ersatz des Wasserstoffatoms der Methylengruppe eine Natriumverbindung zu liefern, die fast ebenso reaktionsfähig ist und glatt mit Halogenderivaten reagiert. Durch diese Möglichkeit einer leichten Substitution am α-Kohlenstoffatom sind diese Körper ein vorzügliches Ausgangsmaterial zum Studium des konstitutiven Einflusses der verschiedensten gesättigten und ungesättigten Gruppen auf das Drehungsvermögen der sonst nur schwer zugänglichen β-Ketosäuren und ihrer Derivate.

Theoretischer Teil.

I. Bei der Untersuchung von β-Ketosäureestern darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass diese Körper in zwei tautomeren Formen auftreten können, die sich unter gewissen Einflüssen ineinander umlagern, nämlich in einer Ketoform und einer Enolform.

Für die Ketogruppe hat schon *Hilditch*[1]) gezeigt, dass in Ketosäuren ihre Wirkung auf das optische Drehungsvermögen derjenigen der Äthylenbindung sehr ähnlich ist, auch quantitativ. Das System CO COOH ist in dieser Hinsicht dem Benzoyl C_6H_5CO vergleichbar.

Die nachfolgenden Untersuchungen beschäftigen sich nicht näher mit der Frage der Keto-Enol Tautomerie, da diese schon früher von einigen Forschern in ausgezeichneter Weise studiert worden ist[2]). Für die Beurteilung der beobachteten spezifischen Drehung war es jedoch notwendig, die Grösse der möglichen Umlagerung, d. h. die Amplitude der Drehung und ihre Geschwindigkeit kennen zu lernen.

Mit der Umlagerung von der Ketoform in die Enolform nimmt das Drehungsvermögen, wie schon *Lapworth*[3]) feststellte, zu. Diese Zunahme ist auch von mir bei verschiedenen Menthylestern beobachtet worden.

Die Geschwindigkeit und auch die Grösse der Änderung der spezifischen Drehung hängen vor allem vom angewandten Lösungsmittel ab. Besonders die Untersuchungen von *Knorr* haben gezeigt, dass stärker dissoziierende Lösungsmittel die Ketoform begünstigen, die Enolform dagegen zurückdrängen. So ist z. B. beim Acetessigester das Gleichgewicht in Alkohol mit 12 % Enol, in Hexan erst mit 47 % Enol erreicht.

---

[1]) *Hilditch*, Journal of chem. soc. *99*. 224.

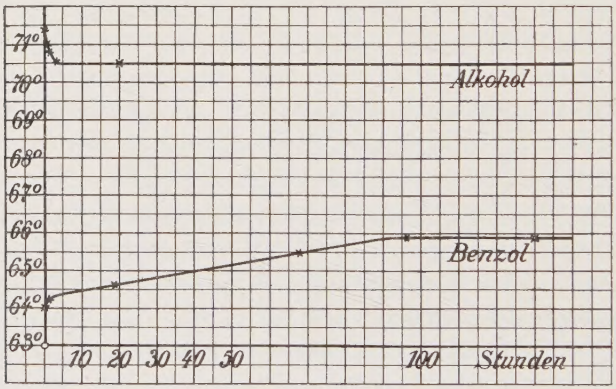
[2]) *Hantzsch*, Ber. *20*. 2801; *21*. 1754. *Knorr*, Ann. *306*. 332, 344.

[3]) *Lapworth*, Journal of chem. soc. *81*. 1499.

Ich führte daher zuerst vergleichende Versuche mit einigen Menthylestern in reinem Alkohol und Benzol aus.

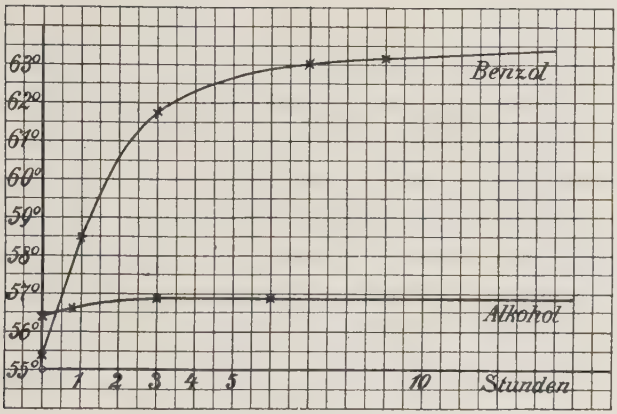
Beim Acetessigsäurementhylester ist das Gleichgewicht, also die konstant bleibende Drehung der Lösung, schon nach 3 Stunden erreicht, wenn der Ester in Alkohol gelöst wird, in Benzol dagegen erst nach 4 Tagen. Auch der Unterschied zwischen der beobachteten Anfangs- und der konstanten Enddrehung ist in Benzol als dem stärker enolisierenden Lösungsmittel viel grösser als in Alkohol, was mit den Beobachtungen von *Knorr* übereinstimmt. In letzterem Lösungsmittel findet sogar eine kleine Abnahme der spezifischen Drehung statt infolge einer Zurückdrängung der stärker drehenden Enolform.

Die untenstehende Figur zeigt in graphischer Darstellung die Änderung der spezifischen Drehung mit der Zeit; das ausführliche Zahlenmaterial findet sich im experimentellen Teil.



Acetessigsäurementhylester.

Rascher und auch mit viel grösserer Drehungsamplitude verläuft die Umlagerung bei dem bisher noch unbekannten Benzoylessigsäurementhylester. Auch hier tritt sie vor allem in Benzollösung hervor, in Alkohol findet dagegen, übereinstimmend mit Knorr's Befunden, kaum eine bemerkenswerte Veränderung statt.



Benzoylessigsäurementhylester.

Interessant ist, wie der Ersatz der Methylgruppe durch Phenyl die Umlagerung in die Enolform in Benzollösung beschleunigt und vergrössert; für Acetessigsäurementhylester beträgt der Unterschied zwischen Anfangs- und Enddrehung etwa 2°, für Benzoylessigsäurementhylester fast 9°.

Führen wir dagegen in die genannten Ester eine Methylgruppe ein, so findet keine tautomere Umlagerung mehr statt. Das gleiche Verhalten finden wir auch bei einer Lösung des Benzylbenzoylessigsäurementhylesters in Benzol, auch hier bleibt die spezifische Drehung der Lösung bei mehrtägiger Beobachtung vollkommen konstant. Die Geschwindigkeit der Umwandlung scheint also bei gewissen substituierten Derivaten der beiden Ketosäurementhylester ausserordentlich verlangsamt zu sein.

Im allgemeinen wurden die untersuchten Menthylester in Benzollösung polarisiert und zwar sofort nach der Auflösung, so dass die gefundenen Werte für die spezifische Drehung bei der relativ geringen Umlagerungsgeschwindigkeit dem Maximum des Ketogehaltes entsprechen.

II. Was ich nicht in dem Masse erwartete und was für den Zweck der vorliegenden Untersuchungen, obgleich sehr

interessant, einigemale störend wurde, war die grosse Neigung des Menthols, substituierte Acet- und Benzoylessigsäuren sterisch zu spalten in ihre beiden optisch aktiven Komponenten. Bei der Beurteilung der Keto-Enol-Umlagerungen kommt dieser Umstand natürlich ganz besonders in Betracht, da man es in den optisch aktiven Ketosäuren mit ganz bestimmten Konstitutionsformen zu tun hat.

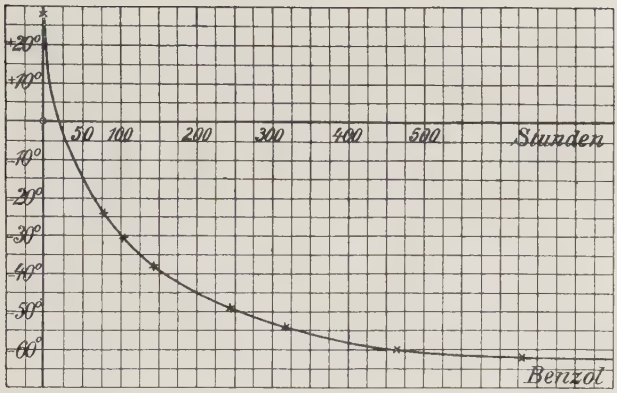
Nachdem bisher schon zwei vollkommene sterische Spaltungen von racemischen Säuren, nämlich die der β-Methylhydrozimmtsäure[1]) und der α-Phenylhydrozimmtsäure[2]) mit Hilfe von Menthol durchgeführt wurden, sind jetzt auch die Phenylacetessigsäure, die Benzylacetessigsäure, die Phenylbenzoylessigsäure und die Cinnamylbenzoylessigsäure durch Veresterung mit Menthol gespalten worden.

Am interessantesten ist das Verhalten des Menthylesters der optisch aktiven α-Phenylacetessigsäure. Es wurde nur der Ester der rechtsdrehenden d-Säure erhalten. Ein Blick auf die beiden möglichen Formeln derselben zeigt, dass sie nur in der Ketoform optisch aktiv sein kann, geht sie aber in die Enolform über, so verliert das α-Kohlenstoffatom seine Asymmetrie:

$$CH_3C(=O)-\overset{*}{C}H(C_6H_5)-COOH \longrightarrow CH_3C(OH)=C(C_6H_5)-COOH.$$

Der Phenylacetessigsäurementhylester ist in der Ketoform in Benzol rechtsdrehend, weil die sehr starke Rechtsdrehung der freien Säure die Linksdrehung des Menthols überwiegt. Geht nun der Ester von der Keto- in die Enolform über, so muss die Rechtsdrehung der Säure verschwinden und es bleibt schliesslich der Menthylester der inaktiven, keine Asymmetrie zeigenden Säure übrig, der wie alle Menthylester linksdrehend ist.

[1]) *Rupe* und *Häussler*, Ann. *369*, 324.
[2]) *Rupe* und *Kerkovius*, Ber. *45*, 1398.



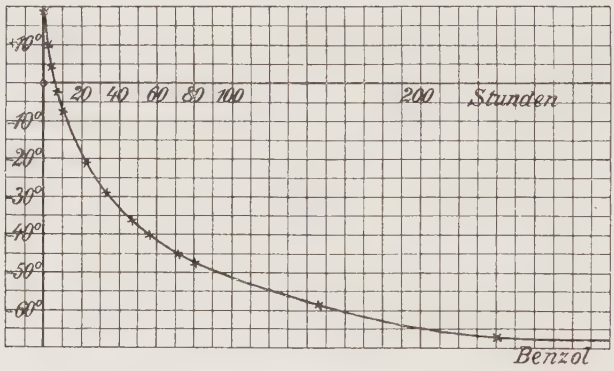
Phenylacetessigsäurementhylester in Benzol.

Das Maximum der beobachteten Rechtsdrehung betrug im oben dargestellten Falle $[\alpha]_D^{20} = + 28{,}70^0$, es erfolgt hierauf eine rasche Abnahme, so dass die Rechts-Links Umlagerung optisch genau verfolgt werden kann.

Nachdem die Nulllage passiert ist, tritt eine Verzögerung der Umlagerungsgeschwindigkeit ein, bis schliesslich nach 65 Tagen die konstante Enddrehung $[\alpha]_D^{20} = - 67{,}16^0$ erreicht war.

In einem zweiten, im folgenden graphisch dargestellten Fall verlief die Drehungsänderung viel rascher, der beobachtete Anfangswert betrug nur noch $[\alpha]_D^{20} = + 19{,}07^0$, sank rasch im Verlauf von etwa 6 Stunden auf Null um schon nach 10 Tagen die konstante Enddrehung zu erreichen, $[\alpha]_D^{20} = - 67{,}55^0$. Zweifellos wirken hier Katalysatoren mit, wahrscheinlich das Alkali des Glases [1]).

[1]) Vergl. *Lapworth* und *Hann*, Journal of chem. soc. *81*. 1499.



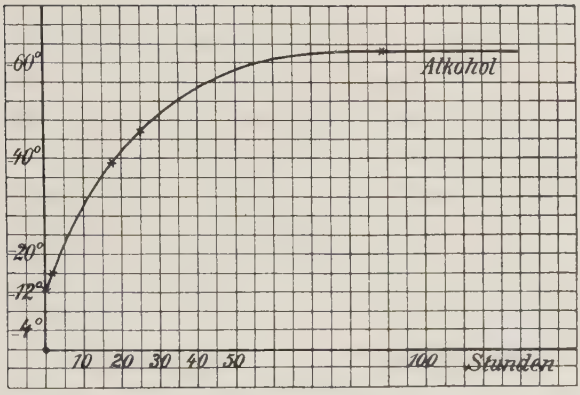
Phenylacetessigsäurementhylester in Benzol.

In alkoholischer Lösung ist der Ester auch bei sofortiger Polarisation bereits linksdrehend, $[\alpha]_D^{20} = -28{,}27^0$. Diese Linksdrehung nimmt schnell zu und wird schon nach 2 Tagen konstant, $[\alpha]_D^{20} = -67{,}15^0$, ein Wert, der mit den in Benzol gefundenen gut übereinstimmt.

Auch vom Phenylbenzoylessigsäurementhylester wurde nur die optisch aktive, rechtsdrehende Form erhalten. Die Rechtsdrehung, $[\alpha]_D^{20} = +20{,}14^0$ bleibt aber in Benzollösung vollkommen konstant und zeigte auch nach 5-tägiger Beobachtung nicht die geringste Abnahme.

Anderseits ist eine alkoholische Lösung dieses Esters sogleich linksdrehend, diese Linksdrehung nimmt dann verhältnismässig rasch zu und wird nach ca. 4 Tagen konstant.

In beiden Fällen ist also merkwürdigerweise in Benzol die Ketoform beständiger als in Alkohol, während sonst Benzol die Enolisierung begünstigt. Beim Phenylbenzoylessigsäurementhylester dagegen hält Benzol sie direkt zurück.



Phenylbenzoylessigsäurementhylester.

Die beiden optischen Antipoden, der Ester der d-Säure und derjenige der l-Säure wurden in reiner Form beim Cinnamylbenzoylessigsäurementhylester erhalten. Der eine schmilzt bei 76°, der andere bei 103°; beide sind linksdrehend. Diese Linksdrehung beträgt für den ersteren $[\alpha]_D^{20} = -25{,}95°$, für den Ester der l-Säure $[\alpha]_D^{20} = -86{,}66°$; beide sind also reine Ketoformen.

Notwendig zur Beurteilung der tautomeren Umlagerung der untersuchten Verbindungen ist auch die Kenntnis ihres Verhaltens gegenüber Eisenchlorid in alkoholischer Lösung. Folgende Ester geben mit diesem Reagens keine Färbung:

Benzyl-, Dibenzyl- und Benzylidenacetessigsäurementhylester; Methyl-, Phenyl-, Benzyl-, Phenyläthyl- und Cinnamylbenzoylessigsäurementhylester (das Äthylderivat färbt sich langsam).

Was zunächst die Ester der Acetessigsäurereihe anbetrifft, so sind die Benzalverbindung und der Dibenzylacetessigsäurementhylester nicht mehr im Stande, eine Enolform und damit ein gefärbtes Eisensalz zu liefern. Dass der Benzylacetessigsäurementhylester keine Färbung gibt, ist ein weiterer Beweis für die Annahme (siehe unten), dass diese sehr stark

drehende Verbindung als Ester einer durch sterische Spaltung aktiv gewordenen Säure aufzufassen ist, die in reiner Ketoform vorliegt.

Unter den angeführten Estern der Benzoylessigsäurereihe befindet sich zunächst das feste Methylderivat, das eine beständige Ketoform zu sein scheint. Auch für den Methylacetessigsäurementhylester wurde in Benzol eine konstante Drehung gefunden, doch gibt dieser Körper in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ ein schönes Violett, allerdings nicht momentan, sondern im Verlaufe einiger Sekunden. Auf alle Fälle ist die Stabilität der Ketoform bei beiden Körpern grösser als bei den nicht substituierten Estern. Auch Äthylbenzoylessigsäurementhylester gibt nur langsam eine Eisenchloridreaktion.

Das rechtsdrehende Phenylderivat des Benzoylessigsäurementhylesters wird auch bei längerem Stehen durch Eisenchlorid nicht gefärbt, was auf eine stabile Ketoform schliessen lässt. Im Gegensatz dazu steht sein optisches Verhalten, indem der Körper, wie oben ausgeführt worden ist, in alkoholischer Lösung von Anfang an schwach linksdrehend ist und dann langsam eine starke Linksdrehung annimmt. Wenn also die Substanz auch anfangs noch viel d-Säure enthält, so ist ihr doch schon inaktive Enolform beigemengt. Optisches Verhalten und Eisenchloridreaktion widersprechen sich hier. Die analoge Acetessigsäureverbindung ist zweifellos in der Ketoform weniger beständig, denn sie dreht in Alkohol von Anfang an viel stärker links, lagert sich rascher in die Enolform um und gibt dementsprechend mit Eisenchlorid fast momentan eine schöne Violettfärbung.

Merkwürdig ist, dass beim Benzyl- und Phenyläthylbenzoylessigsäurementhylester die Eisenchloridreaktion vollkommen ausbleibt. Ihr optisches Verhalten zeigt nichts anomales; eine sterische Spaltung ist hier kaum anzunehmen, denn Phenyl-, Benzyl- und Phenyläthylderivat (ersteres in der Enddrehung in Alkohol betrachtet) bilden optisch eine homologe Reihe, in der spezifische und molekulare Drehung wenig

Unterschiede aufweisen. Es scheint eben, dass ganz allgemein die Einführung aromatischer Seitenketten die Stabilität der Ketoformen der betreffenden Reihe erhöht.

Dass die beiden Cinnamylbenzoylessigsäurementhylester als Ester von reinen Ketosäuren mit Eisenchlorid keine Enolreaktion geben, stimmt mit ihrem optischen Verhalten aufs Beste überein.

III. Die Einführung einer Alkylgruppe in die Menthylester der Acet- oder Benzoylessigsäure ist von sehr geringem Einfluss auf die optische Aktivität. Durch den ersten Eintritt einer CH_3-Gruppe wird die spezifische Drehung ein wenig kleiner und die molekulare etwas grösser, dann aber ist die Art der eintretenden Alkylgruppe ohne Bedeutung, wie aus den Werten der molekularen Drehung für alkylierte Acetessigsäurementhylester in der folgenden Tabelle hervorgeht:

Tabelle 1.

Formel der Säure	$[\alpha]_D$ in Benzol	$[M]_D$ in Benzol
CH_3COCH_2COOH	— 65,90	— 158,3
$CH_3COCH(CH_3)COOH$	— 63,59	— 161,6
$CH_3COCH(CH_2CH_3)COOH$	— 60,26	— 161,6
$CH_3COCH(CH_2CH_2CH_3)COOH$	— 57,27	— 161,6
$CH_3COCH(CH_3CH(CH_2)_5CH_3)COOH$	— 47,82	— 168,5

Der kleine Anstieg der molekularen Drehung beim erstmaligen Eintritt einer positiven Gruppe dürfte vielleicht mit einer dadurch hervorgerufenen Compensation der negativen CO-Gruppe zu erklären sein.

Erst die sek. Octylgruppe bewirkt durch ihre Grösse eine stärkere Erhöhung des molekularen Drehvermögens, das spezifische nimmt regelmässig ab.

Tabelle 2.

Formel der Säure	$[\alpha]_D$ in Alkohol	$[M]_D$ in Alkohol
$C_6H_5COCH_2—COOH$	— 56,89	— 171,9
$C_6H_5COCH(CH_3)—COOH$	— 57,73	— 182,5
$C_6H_5COCH(CH_2—CH_3)—COOH$	— 55,86	— 184,5
$C_6H_5COCH(CH_2—CH_2—CH_3)—COOH$	— 52,35	— 180,2

Auch in der Reihe der Benzoylessigsäuren veranlassen Alkylreste nur geringe Schwankungen im Werte von $[M]_D$. Die verhältnismässig grosse Indifferenz der Alkylgruppen in ihrer Wirkung auf das Drehungsvermögen offenbart sich bei den Menthylestern der β-Ketosäuren also sehr deutlich[1]).

IV. Substitution der Phenylgruppe in α-Stellung zur Karboxylgruppe.

Wie schon oben ausführlich auseinandergesetzt worden ist, erhält man bei der Veresterung der beiden phenylierten Ketosäuren in Folge einer sterischen Spaltung die Menthylester der optisch aktiven α-Phenylacet- und α-Phenylbenzoylessigsäure. Es lassen sich somit nur die endgültigen Drehungen der Enolformen miteinander vergleichen.

[1]) *H. Rupe*, Ann. *369*. 361.

Tabelle 3.

Formel der Säure	$[\alpha]_D$ in Alkohol	$[M]_D$ in Alkohol	
$CH_3C(OH)=CH-COOH$	— 70,50	— 169,3	
$CH_3C(OH)=C(C_6H_5)-COOH$	— 67,15	— 212,3	Diff. 43°
$C_6H_5C(OH)=CH-COOH$	— 56,89	— 171,9	
$C_6H_5C(OH)=C(C_6H_5)-COOH$	— 62,60	— 236,8	Diff. 64,9°

Was die spezifische Drehung betrifft, so geht sie beim Acetessigsäurederivat um ein geringes zurück und wird beim Benzoylessigsäurederivat ein wenig verstärkt, dagegen zeigt sich in beiden Fällen eine bedeutende Zunahme der molekularen Drehung,

V. Ersatz von Methyl CH_3 — durch Phenyl C_6H_5.

Tabelle 4.

Formel der Säure	In Benzol (vorwiegend Enol-)		In Alkohol (vorwiegend Ketoform)	
	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
$CH_3COCH(CH_3)-COOH$	— 63,59	— 161,6	— 70,15	— 178,3
$CH_3COCH(C_6H_5)-COOH$	— 67,55	— 213,6	— 67,15	— 212,3
$C_6H_5COCH(CH_3)-COOH$			— 57,73	— 182,5
$C_6H_5COCH(C_6H_5)-COOH$			— 62,60	— 236,8

Tabelle 5.

Formel der Säure	In Alkohol (vorwiegend Ketoform)			
	$[\alpha]_D$	Differenz	$[M]_D$	Differenz
$CH_3COCH_2—COOH$	— 70,50		— 169,3	
$C_6H_5COCH_2—COOH$	— 56,89	13,61	— 171,9	2,6
$CH_3COCH(CH_3)—COOH$	— 70,15		— 178,3	
		12,42		4,2
$C_6H_5COCH(CH_3)—COOH$	— 57,73		— 182,5	
$CH_3COCH(C_6H_5)—COOH$	— 67,15		— 212,3	
		4,55		24,5
$C_6H_5COCH(C_6H_5)—COOH$	— 62,60		— 236,8	

Aus diesen beiden Zusammenstellungen ist folgendes zu ersehen:

Der Ersatz der α-ständigen Methylgruppe durch den Phenylrest (Tabelle 4) bedingt eine kleine, unbedeutende Zunahme der spezifischen Drehung, dagegen ist das molekulare Drehungsvermögen der phenylierten Derivate stets beträchtlich grösser.

Vertauscht man hierauf das γ-ständige, der Ketogruppe benachbarte Methyl- mit Phenyl (Tabelle 5), so wird man überrascht sein, dass hier die spezifische Drehung jedesmal abnimmt, während die Molekularrotation eine kaum in Betracht kommende Vergrösserung erfährt; erst beim zweifach phenylierten Ester steigt diese letztere etwas stärker an. Auch bei ihr ist also der verstärkende Einfluss einer Phenylgruppe nur unbedeutend; er ist etwas grösser, wenn α-ständiges CH_3 als γ-ständiges ersetzt wird, bei der spezifischen Drehung verhält es sich umgekehrt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der Übergang von den Acetessigsäuren zu den Benzoylessigsäuren die spezifische Drehung etwas im Sinne einer Herabsetzung beeinflusst, die molekulare dagegen kaum verändert.

Es ist früher[1]) der Satz aufgestellt worden: «Ersatz von Methyl durch Phenyl setzt im allgemeinen das optische Drehungsvermögen beträchtlich herab». Betrachtet man die im folgenden wiedergegebene Tabelle in jener früheren Arbeit, so sieht man, wie in den ungesättigten Säuren beim Austausch von Methyl durch Phenyl nicht nur die spezifische, sondern gewöhnlich auch die molekulare Drehung jedesmal abnimmt.

Tabelle 6.

Formel der Säure	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
$CH_3CH{=}CH{-}COOH$	— 91,06	— 204,1
$C_6H_5CH{=}CH{-}COOH$	— 76,95	— 220,8
$CH_3CH{=}C(CH_3){-}COOH$	— 84,38	— 201,0
$CH_3CH{=}C(C_6H_5){-}COOH$	— 46,13?	— 138,4?
$C_6H_5CH{=}C(C_6H_5){-}COOH$	— 53,44	— 193,4
$CH_2{=}C(CH_3){-}COOH$	— 91,76	— 205,7
$CH_2{=}C(C_6H_5){-}COOH$	— 63,03	— 177,1
$CH_3C(CH_3){=}CHCOOH$	— 88,60	— 211,0
$CH_3C(C_6H_5){=}CH{-}COOH$	— 65,89	— 197,6
$C_6H_5C(C_6H_5){=}CH{-}COOH$	— 37,29	— 137,4

[1]) *H. Rupe*, Ann. *369*. 368.

Diese Tabelle kann noch ergänzt werden durch die Gruppe

$CH_3CH{=}C(CH_3){-}COOH$	$[\alpha]_D = -84{,}38$	$[M]_D = -201{,}0$
$C_6H_5CH{=}C(CH_3){-}COOH$	62,60	187,9
$C_6H_5CH{-}C(CH_3)(C_6H_5){-}COOH$	- 53,40	193,4

Eine Häufung ungesättigter Gruppen bewirkt eine Abnahme des Drehungsvermögens[1]). Wird dagegen in den gesättigten Säuren Methyl mit Phenyl vertauscht, so beobachtet man das gleiche wie oben bei den β-Ketosäuren, die spezifische Drehung nimmt bei der Einführung des Phenylrestes stets ab, die molekulare dagegen zu:

Tabelle 7.

Formel der Säure	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
CH_3CH_2COOH	— 75,51	— 160,2
$C_6H_5CH_2{-}COOH$	— 67,57	- 185,0
$(C_6H_5)_2CH{-}COOH$	— 66,70	— 226,8
$CH_3CH_2CH_2COOH$	— 70,46	— 159,6
$C_6H_5CH_2CH_2COOH$	— 58,48	— 168,4
$CH_3{-}CH(CH_3){-}COOH$	— 72,05	— 163,0
$CH_3{-}CH(C_6H_5){-}COOH$	— 61,85	— 178,3
$C_6H_5CH(C_6H_5){-}COOH$	- - 66,70	- 226,9

[1]) *H. Rupe*, Ann. *369*, 363.

Die in der früheren Zusammenstellung ausserdem noch angeführten Menthylester der β-Methylhydrozimmtsäure und der α-Phenylhydrozimmtsäure kommen nicht mehr in Betracht, da seither in beiden Fällen eine sterische Spaltung nachgewiesen worden ist[1]).

Wenn auch bei der Beurteilung des Drehungsvermögens streng homologer Reihen die molekulare Drehung in erster Linie zu berücksichtigen ist, so kann man sich doch fragen, ob nicht bei bedeutenden konstitutiven Veränderungen, wie beim Ersatz von Methyl durch Phenyl z. B., der Molekularrotation, mit anderen Worten dem Molekulargewicht, eine zu grosse Bedeutung zugemessen wird. Denn der optisch aktive Komplex wird ja nicht nur durch das Molekulargewicht der mit ihm verbundenen Kette beeinflusst, sondern zweifellos in noch höherem Grade durch deren chemische (polare) Beschaffenheit und ihr Volumen. Bei der Multiplikation der spezifischen Drehung mit dem Molekulargewicht überwiegt dieses bedeutend, was im Wert der erhaltenen molekularen Drehung deutlich zu erkennen ist.

Ersetzt man aber das positive, vollkommen gesättigte Radikal CH_3 durch das mit einer Menge Restvalenzen besetzte, einen viel grössern Raum einnehmende, negative Phenyl, so wird der grosse Einfluss dieser letzteren Faktoren auf das Drehungsvermögen bei der Multiplikation mit dem Molekulargewicht, also in der molekularen Drehung, verschwinden, während er in der spezifischen Drehung noch deutlich zum Ausdruck kommt.

[1]) *Rupe* und *Häussler*, Ann. *369*. 324; *Rupe* und *Kerkovius*, Ber. *45*. 1398.

VI. Einführung der Benzylgruppe $C_6H_5CH_2$—.

Tabelle 8.

Formel der Säure	$[\alpha]_D$ in Benzol	$[M]_D$ in Benzol
$CH_3COCH(CH_3)—COOH$	— 63,59	— 161,6
$CH_3COCH(C_6H_5)—COOH$	— 67,55	— 213,6
$CH_3COCH(CH_2—C_6H_5)—COOH$	— 106,97	— 353,2
$CH_3CO—CH(CH_2—CH_2—C_6H_5)—COOH$	— 51,64	— 177,8
$CH_3CO—CH(CH_2—CH_2—CH_2—C_6H_5)—COOH$	— 45,44	— 162,8

Die enorme Steigerung der spezifischen und der molekularen Drehung beim Benzylacetessigsäurementhylester (die grösste Drehung unter den Menthylestern der Ketosäuren) ist höchst merkwürdig. Zur Erklärung könnte man versucht sein, die Analogie mit der α-Benzylzimmtsäure von *Häussler*[1]) heranzuziehen und das starke Drehungsvermögen auf ähnliche Verhältnisse zurückzuführen:

$C_6H_5CH{=}C(CH_2—C_6H_5)—COOH$ $[\alpha]_D = — 144,86$, $[M]_D = 546,2$

$CH_3—C(O)—CH(CH_2—C_6H_5)—COOH$

oder $CH_3—C(OH){=}C(CH_2—C_6H_5)—COOH$ — 106,97 = 353,2

[1]) *P. Häussler*, Diss. Basel 1910, (pag. 14).

Doch stehen dieser Auffassung grosse Bedenken gegenüber, denn es liegt hier höchst wahrscheinlich ein Fall von sterischer, durch die Veresterung mit Menthol erfolgter Spaltung vor. Der stark linksdrehende Ester wäre also die Kombination von l-Benzylacetessigsäure + l-Menthol. Verschiedene Gründe, die im experimentellen Teil angeführt sind, sprechen sehr zu Gunsten dieser Annahme, vor allem aber auch die Eisenchloridreaktion, die bei dem Ester, als einer reinen Ketoform, nicht eintritt.

Ganz anders liegen die Dinge, wenn die Benzylgruppe in den Benzoylessigsäurementhylester eintritt.

Tabelle 9.

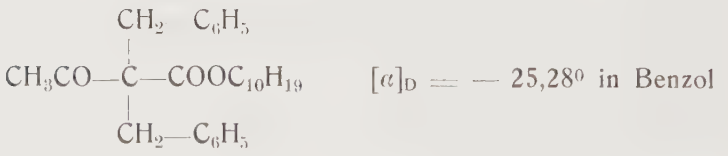
Formel der Säure	$[\alpha]_D$ in Alkohol	$[M]_D$ in Alkohol
$C_6H_5COCH—COOH$	— 57,73	— 182,5
$C_6H_5COCH(CH_3)—COOH$	— 62,60	— 236,8
$C_6H_5COCH(C_6H_5)—COOH$	— 60,83	— 238,4
$C_6H_5COCH(CH_2—C_6H_5)—COOH$	— 56,70	— 230,3
$C_6H_5COCH(CH_2—CH_2—C_6H_5)—COOH$	— 43,97	— 184,8

Phenyl- (in der Enddrehung der Enolform), Benzyl- und Phenäthylbenzoylessigsäurementhylester zeigen eine auffallende Übereinstimmung in den Werten ihres Drehungsvermögens, was besonders in der Tabelle der Molekulardrehungen hervortritt. Da es sich hier um eine Homologie handelt, ist auch die letztere direkt zum Vergleich heranzuziehen. Eine

sterische Spaltung wie beim Benzylacetessigsäurementhylester ist hier offenbar nicht eingetreten; doch müssen auch die vorliegenden Ester teilweise reine Ketoformen sein, da das Benzyl- und auch das Phenyläthylderivat mit Eisenchlorid keine Enolreaktion geben. Bei beiden Körpern wird das Drehungsvermögen durch die verschiedenen Lagen der Phenylgruppe zum optisch aktiven Komplexe nicht verändert. Erst beim nochmaligen Eintritt einer CH_2-Gruppe, beim Phenylpropylbenzoylessigsäurementhylester, sinkt das Drehungsvermögen. Dieser Ester gibt auch eine Färbung mit Eisenchlorid, lagert sich also leichter in die Enolform um.

Bei den entsprechenden Abkömmlingen der Acetessigsäure fällt, wie oben erwähnt, die Benzylverbindung infolge sterischer Spaltung ausser Betracht, doch unterscheiden sich hier Phenyläthyl- und Phenylpropylacetessigsäurementhylester wenig in der molekularen Drehung, so dass die drei Glieder Benzyl-, Phenyläthyl- und Phenylpropylderivat beim Acetessigsäurementhylester ebenfalls eine homologe Reihe bilden was ihre optischen Eigenschaften anbetrifft.

Interessant ist, dass bei der Einführung einer zweiten Benzylgruppe in den stark drehenden Benzylacetessigsäurementhylester das Drehungsvermögen bedeutend herabgesetzt wird:



$[\alpha]_D = -25{,}28^0$ in Benzol

Möglicherweise hat man es hier mit einer Wirkung der Häufung von negativen Gruppen zu tun, die schwächend auf die optische Aktivität einwirkt. Wie in einer späteren Abhandlung gezeigt wird, ist infolgedessen das Drehungsvermögen der Triphenylessigsäure z. B. beinahe gleich Null [1]).

[1]) *P. M. Ahner*, Diss. Basel. (Noch unveröffentlicht).

VII. Benzylidenderivate.

Die sehr hohe spezifische Drehung der Benzalverbindung des Benzoylessigsäurementhylesters (Tab. 10), die siebenmal grösser ist als die des entsprechenden Acetylderivats, ist sehr auffallend. Der Ersatz von CH_3 durch C_6H_5 allein kann die Ursache nicht sein aus den schon oben angeführten Gründen, ist doch auch sonst der Unterschied in der Aktivität bei Acet- und Benzoylessigsäuren nur ein geringer.

Tabelle 10.

Formel der Säure	$[\alpha]_D$ in Benzol	$[M]_D$ in Benzol
$CH_3CO—C(=CH—C_6H_5)—COOH$	— 11,18	— 36,7
$C_6H_5CO—C(=CH—C_6H_5)—COOH$	— 77,43	— 302,2

Es scheint hier vielmehr ein Fall vorzuliegen, der direkt verglichen werden kann mit dem des α-Benzylzimmtsäurementhylesters von *Häussler*[1]):

$$C_6H_5CH=C(CH_2-C_6H_5)—COOC_{10}H_{19} \qquad [\alpha]_D = — 144,86$$

Diese Drehung ist die grösste, die bis jetzt bei einem Menthylester beobachtet worden ist. Der am stärksten drehende Ester einer Fettsäure ist im Menthylester der Methacrylsäure von *Rupe* und *Busolt*[2]) gefunden worden:

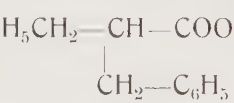
$$CH_2=C(CH_3)—COO\ C_{10}H_{19} \qquad [\alpha]_D = — 91,76^0$$

[1]) *Häussler*, Diss. Basel 1910 (pag. 14).
[2]) *Busolt*, Diss. Basel 1909 (pag. 49).

Noch etwas grösser ist die spezifische Drehung des aromatischen sauren o-Phtalsäurementhylesters[3])

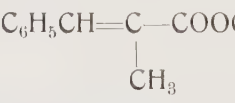
$[\alpha]_D = -105{,}55$

Als Ursache der ausserordentlich hohen Drehung des α-Benzylzimmtsäurementhylesters könnte einmal die Doppelbindung in Betracht kommen, denn wird diese hydriert, so hat der entstandene Ester der Dibenzylessigsäure ein ganz normales Drehungsvermögen:

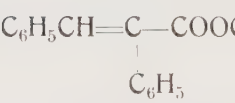


$[\alpha]_D = -24{,}41$ [4])

Anderseits drehen aber auch die α-Methyl- und α-Phenylzimmtsäure beide nicht stark:



$[\alpha]_D = -62{,}60$



$[\alpha]_D = -53{,}44$ [5])

Es muss also der Benzylrest sein, der die hohe Drehung hervorbringt. Der polare Einfluss der Gruppen C_6H_5 und CH_2 ist nicht bedeutend, wie aus der letzten Zusammenstellung hervorgeht; auch die Wirkung der Gruppe $C_6H_5CH = C$ in den Zimmtsäuren ist genau untersucht worden, ohne dass ein besonderer Einfluss derselben konstatiert werden konnte. Daher muss notwendigerweise die hohe Drehung des α-Benzylzimmtsäurementhylesters hervorgerufen werden durch die Benzylgruppe in erster Linie, allerdings in Kombination

[3]) *Arth*, Ann. chim. *7*. 487.
[4]) *Häussler*, loc. cit. pag. 34.
[5]) *Rupe*, Ann. *369*. 320 und 327.

mit der Kette C_6H_5CH , denn der Rest $C_6H_5CH_2$ bedingt für sich allein keine Anomalie, wie das Beispiel der Hydrozimmtsäure zeigt:

$C_6H_5CH_2—CH_2COOC_{10}H_{19}$ $[\alpha]_D = -58{,}48$ [1])

Ebenso besitzt der Menthylester der γ-Phenylbuttersäure, der kürzlich dargestellt worden ist, eine durchaus normale Drehung:

$C_6H_5CH_2—CH_2CH_2COOC_{10}H_{19}$ $[\alpha]_D$ $-57{,}00$ [2])

Nach den wichtigen Befunden von *Wolfsleben* (loc. cit.) geht das Drehungsvermögen der α-Benzylzimmtsäure enorm zurück sowie eine neue CH_2-Gruppe eingeschoben wird, denn der Menthylester der α-Benzylidenphenylbuttersäure hat eine kleine spezifische Drehung, ja sie ist sogar kleiner als die der entsprechenden gesättigten Säure, der Benzylphenyläthylessigsäure, wie aus Tabelle 11 ersichtlich ist:

Tabelle 11.

Formel der Säure	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
$C_6H_5CH—C(CH_2—C_6H_5)—COOH$	— 144,86	— 546,2
$C_6H_5CH=C(CH_2—CH_2—C_6H_5)—COOH$	— 23,00	— 89,7
$C_6H_5CH_2—CH(CH_2—C_6H_5)—COOH$	— 24,41	— 92,5
$C_6H_5CH_2—CH(CH_2—CH_2—C_6H_5)—COOH$	— 36,69	— 143,8

[1]) *Rupe*, Ann. *369*. 320.

[2]) *Wolfsleben*, Diss. Basel 1912. (Noch unveröffentlicht).

(Die beiden zuletztgenannten Säuren verhalten sich übrigens ganz normal, denn schon bei den Zimmtsäuren kommt mehrfach zum Ausdruck, dass die gesättigte, hydrierte Form eine stärkere Drehung besitzt als die ungesättigte).

Sowie also im α-Benzylzimmtsäurementhylester durch Einführung oder Wegnahme einer CH_2-Gruppe die Reste C_6H_5 und Menthol aus der Stellung 1 : 5 in diejenige 1 : 4 oder 1 : 6 übergeführt werden, so hört die anomal hohe Drehung auf. In der 1 : 5 -Stellung kommt (wie aus der bekannten Tetraeder-Zusammenstellung hervorgeht) die einflussreiche, einen sehr grossen Raum einnehmende Phenylgruppe in die nächste Nähe des optisch aktiven Komplexes, ja es kann eine Kollision der beiden stattfinden. Es ist dieser Fall dann direkt vergleichbar mit der grossen Steigerung, welche das Drehungsvermögen beim Ringschluss offener Ketten erleidet (so drehen die Anhydride, Laktone und Imide stärker als die betreffenden Säuren). Die Doppelbindung ist hiezu im vorliegenden Fall allerdings noch nötig, da die hydrierte Säure, die Dibenzylessigsäure nur noch schwach dreht. In welcher Weise die Lückenbindung dabei wirkt, ist vorläufig noch schwer zu beurteilen, da man sich kein räumliches Modell davon machen kann. Man nimmt jetzt mit *Bethmann* [1]) allgemein an, dass die grosse Neigung der alkyiierten Bernsteinsäuren, in Anhydride überzugehen, dahin zu erklären ist, dass die in trans-Stellung befindlichen Karboxyle immer mehr in die cis-Stellung gedrängt werden. Ebenso könnte auch in unserem Fall die Gruppe CH=C wirken, indem sie den Phenylrest in die Einflusssphäre des optisch aktiven Komplexes drängt.

Was nun die Benzylidenbenzoylessigsäure betrifft, so lässt sich ihre sonst nicht zu verstehende anomal hohe Drehung ebenso erklären. Denn auch hier kann es aus schon mehrfach diskutierten Gründen der Ersatz von CH_3 durch C_6H_5 nicht sein, der die starke Erhöhung des Drehungsvermögens hervorbringt; auch die Doppelbindung allein kommt ausser

[1]) *Bethmann*, Zeitschr. f. phys. Chemie 5. 410.

Betracht, denn die Benzalverbindungen können ebensogut als α-Acylzimmtsäuren aufgefasst werden. Die Sache liegt vielmehr genau gleich wie im Falle des α-Benzylzimmtsäurementhylesters: Im Benzylidenbenzoylessigsäurementhylester steht die einflussreiche Phenylgruppe in der Stellung 1 : 5 zum Menthol und wirkt unter dem Druck der C_6H_5CH Gruppe stark auf den asymmetrischen Komplex ein, während im Benzylidenacetessigsäurementhylester der Gruppe CH_3 ein solcher Einfluss fehlt, da sie keine Restvalenzen besitzt und auch ihr Volumen nur klein ist gegenüber demjenigen der Gruppe C_6H_5.

VIII. Die Einführung der Allylgruppe $CH_2{-}CH{-}CH_2$ ist von sehr geringem Einfluss auf das Drehungsvermögen der β-Ketosäurementhylester. Die spezifische Drehung des Allylacet- und Allylbenzoylessigsäurementhylesters ist kleiner als diejenige der einfachen Methylderivate, vor allem aber sind die Werte von $[\alpha]_D$ und $[M]_D$ entweder gleich oder sogar kleiner als bei den entsprechenden Abkömmlingen mit gesättigter Seitenkette.

Tabelle 12.

Formel der Säure	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
$CH_3COCH{-}COOH$ $\quad\quad\vert$ $\quad CH_2{-}CH\ \ CH_2$	— 58,27	— 163,3
$CH_3COCH{-}COOH$ $\quad\quad\vert$ $\quad CH_2{-}CH{=}CH{-}C_6H_5$	— 41,31	— 147,2
$C_6H_5COCH{-}COOH$ $\quad\quad\vert$ $\quad CH_2{-}CH{=}CH_2$	— 51,40	— 175,9
$C_6H_5COCH{-}COOH$ $\quad\quad\vert$ $\quad CH_2{-}CH{=}CH{-}C_6H_5$	— 25,95 bzw. — 86,66 °	— 108,5 bzw. — 362,5

Fortsetzung folgende Seite.

Formel der Säure	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
$CH_3COCH(CH_2-CH_2-CH_3)-COOH$	— 57,27	— 161,6
$CH_3COCH(CH_2-CH_2-CH_2-C_6H_5)-COOH$	— 45,44	— 162,8
$C_6H_5COCH(CH_2-CH_2-CH_3)-COOH$	— 52,35	— 180,2
$C_6H_5COCH(CH_2-CH_2-CH_2-C_6H_5)-COOH$	— 43,97	— 184,8

Analog wie in den oben angeführten Fällen geht auch hier die spezifische Drehung regelmässig zurück beim Ersatz von Methyl durch Phenyl, während die molekulare sich umgekehrt verhält.

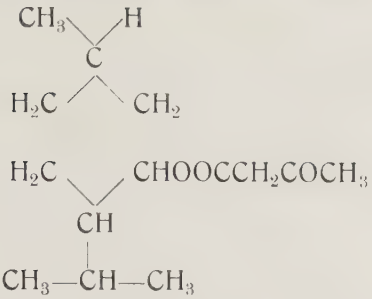
Dass die Doppelbindung in grösserer Entfernung vom asymmetrischen Komplexe auf diesen keinen Einfluss mehr ausübt, geht aus obiger Zusammenstellung deutlich hervor; die angeführten ungesättigten Derivate der Acet- und Benzoylessigsäure bilden somit wieder eine neue Bestätigung dieses früher ausgesprochenen Satzes [1]).

Die untersuchten Ester wurden alle in möglichst genau 10-prozentiger Lösung in reinem Benzol, in einigen Fällen auch in absolutem Alkohol polarisiert. Die Polarisation selbst wurde in einem Halbschattenapparat mit dreiteiligem Gesichtsfelde (von Schmidt und Haensch, Berlin) ausgeführt bei 20° im 1 dm-Rohr und das spezifische Gewicht der Lösung mit Hilfe des Sprengel-Ostwald'schen Pyknometers in einem auf 20° gehaltenen Thermostaten ermittelt, so dass die Fehler der spezifischen Drehungen höchtens | 0,2° erreichen werden.

[1]) *H. Rupe*, Ann. *327*. 165; *369*. 366; *373*. 127. *Hilditch*, Journal of chem. soc. *95*. 1570.

Experimenteller Teil.

Acetessigsäurementhylester.



Dieser Körper ist zuerst von *Cohn*[1]) erhalten worden, später nochmals, unabhängig vom ersten Autor, durch *Lapworth* und *Hann*[2]).

Ich stellte den Ester auf die gleiche Weise dar, nämlich durch Erwärmen äquimolekularer Mengen des entsprechenden Äthylesters und Menthol. Zu diesem Zweck wurden 13 g Acetessigester mit 17 g Menthol versetzt und in einem Ölbade erwärmt, dessen Temperatur während vier Stunden zwischen 140° und 150° gehalten wurde. Die anfänglich aus zwei Schichten bestehende Lösung färbt sich dabei allmählich schwach braun und gerät in gelindes Sieden, indem reichlich Äthylalkoholdämpfe entweichen. Das Reaktionsprodukt wurde dann unter vermindertem Druck fraktioniert.

Druck	Badtemperatur	Siedetemperatur	Destillat
12 mm	40° bis 95°	30° bis 90°	Vorlauf, Acetessigester
11 »	95° » 150°	90° » 130°	Menthol. Dehydracetsäure
12 »	150° » 165°	130° » 155°	Hauptfraktion, 14 g

Rückstand: Wenig braunes Harz.

[1]) *Cohn* und *Tauss*, Berichte d. d. chem. Ges. *33*, 731.
[2]) *Lapworth* und *Hann*, Journal of chem. soc. *81*, 1499.

Die dritte Fraktion wurde zur weiteren Reinigung nochmals destilliert und ergab schliesslich ein bei 154° unter 10 mm Druck siedendes, farbloses Öl. (Nach *Cohn*, loc. cit., liegt der Siedepunkt des Esters bei 145° unter 9 mm Druck; ich habe jedoch immer den angegebenen höheren Siedepunkt beobachtet).

In Eiswasser erstarrt das Öl sofort zu einer weissen Krystallmasse, bei Zimmertemperatur bleibt der Körper jedoch oft lange Zeit flüssig. Er ist sehr leicht löslich in allen üblichen organischen Lösungsmitteln und kann am besten aus ganz wenig Alkohol durch starke Abkühlung in schönen, silberglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 36° erhalten werden. Im Gegensatz zum Äthylester ist der Acetessigsäurementhylester in Alkalien ziemlich schwerlöslich und gibt in Benzol- oder Chloroformlösung in der Kälte nur eine ganz schwache Färbung mit Eisenchlorid, die erst beim Stehen dunkler wird; dagegen wird die alkoholische Lösung rasch blaustichig rot gefärbt.

Polarisation.

Wie schon *Lapworth* und *Hann* (loc. cit.) beobachteten, zeigt der Ester eine Drehungsänderung beim Übergang in die Enolform. Die genannten Forscher haben hauptsächlich die Änderung der Umlagerungsgeschwindigkeit durch Spuren von Säuren oder Basen untersucht und dabei mit nur ein- bis zweiprozentigen Lösungen operiert. Die Versuche wurden daher von mir mit reinen Lösungsmitteln wiederholt; dabei wurde ausschliesslich die feste Form des Esters zur Herstellung einer zehnprozentigen Vorratslösung benutzt und diese möglichst bald polarisiert; je nach der Geschwindigkeit der Drehungsänderung wurde die Polarisation in kürzeren oder längeren Zeitabschnitten wiederholt.

a) in Benzol:

Prozentgehalt der Lösung		$p = 10{,}019$
Spezifisches Gewicht derselben bei 20,0°		$d_4^{20} = 0{,}8855$
Sofortige Ablesung $\alpha_D =$	$-5{,}68^0$, daraus berechnet	$[\alpha]_D^{20} = 64{,}02^0$
Nach 1 Stunde:	$-5{,}70^0$, » »	$-64{,}25^0$
» 19 Stunden:	$-5{,}72^0$, » »	$-64{,}48^0$
» 68 »	$-5{,}79^0$, » »	$-65{,}46^0$
» 96 »	$-5{,}85^0$, » »	$-65{,}90^0$

Von dieser Zeit ab blieb die Drehung konstant, das Gleichgewicht war also in vier Tagen erreicht.

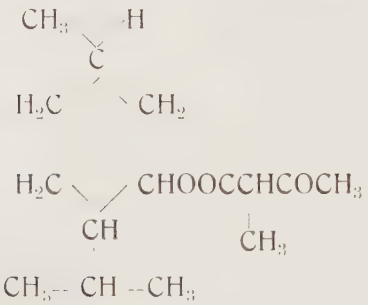
b) in Alkohol.

Prozentgehalt der Lösung		$p = 9{,}882$
Spezifisches Gewicht derselben bei 20,0°		$d_4^{20} = 0{,}8222$
Sofortige Ablesung $\alpha_D =$	$-5{,}80^0$, daraus berechnet	$[\alpha]_D^{20} = -71{,}39^0$
Nach 45 Minuten:	$-5{,}77^0$, » »	$-71{,}02^0$
» 90 »	$-5{,}75^0$, » »	$-70{,}77^0$
» 135 »	$-5{,}74^0$, » »	$-70{,}65^0$
» 180 »	$-5{,}73^0$, » »	$-70{,}52^0$

Wir haben also hier die auffallende Erscheinung, dass die spezifische Drehung in alkoholischer Lösung eine geringe Abnahme erfährt, bis nach kurzer Zeit das Gleichgewicht erreicht ist.

Auch bei einigen der nachfolgend beschriebenen Ester wurde ausnahmslos eine um mehrere Grade stärkere spezifische Drehung gefunden, wenn der Körper in Alkohol statt in Benzol gelöst untersucht wurde.

Methylacetessigsäurementhylester.



A. Darstellung des Methylacetessigesters.

Die Einführung der Methylgruppe in den Acetessigester erfolgte in der üblichen Weise[1]) durch Einwirkung von Jodmethyl. Durch mehrmaliges Fraktionieren in einem *Willstätter*-Kolben[2]) konnte der reine Ester vom Kp. 13 mm 78° gewonnen werden.

B. Darstellung des Menthylesters.

Diese gelang auf analoge Weise wie beim Acetessigsäurementhylester durch Erhitzen des Äthylesters mit Menthol. Die günstigste Umwandlungstemperatur liegt bei 155°. Nach 5 Stunden war die Reaktion vollendet, so dass das schwach gelbe Produkt der fraktionierten Destillation unterworfen werden konnte.

Druck	Badtemperatur	Siedetemperatur	Destillat
8 mm	93°	76°	Beginn
8 »	95° — 130°	80° — 105°	Äthylester und Menthol
8 »	165°	148° — 149°	Menthylester

[1]) *Brühl*, Journal f. prakt. Chemie *50*, 128.
[2]) *Willstätter*, Ann. *378*, 149.

Der reine Methylacetessigsäurementhylester ging schliesslich bei 148° und 8 mm Druck als wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit über, die in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid fast momentan eine reine Violettfärbung annahm.

Analyse.

0,1858 g Substanz gaben 0,4826 g CO_2 und 0,1735 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{26}O_3$:	Gefunden:
C = 70,81 %	C = 70,84 %
H = 10,31 %	H = 10,45 %

Polarisation:

a) in Benzol.

Prozentgehalt der Lösung	p = 9,882
Spezifisches Gewicht derselben bei 20,0°	d_4^{20} = 0,8832
Ablesung bei 20° und im 1 dm Rohr	α_D = — 5,55°

Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot l}$ die spezifische Drehung des Menthylesters der Methylacetessigsäure in Benzol:

$$[\alpha]_D^{20} = -\ \mathbf{63{,}59}^\circ.$$

Diese Drehung bleibt konstant, sie war auch nach einigen Tagen noch dieselbe.

b) in Alkohol.

Prozentgehalt der Lösung	p = 9,987
Spezifisches Gewicht derselben bei 20,0°	d_4^{20} = 0,8065
Ablesung bei 20° und im 1 dm Rohr	α_D = — 5,65°

Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot l}$ die spezifische Drehung des Menthylesters der Methylacetessigsäure in Alkohol:

$$[\alpha]_D^{20} = -\ \mathbf{70{,}15}^\circ.$$

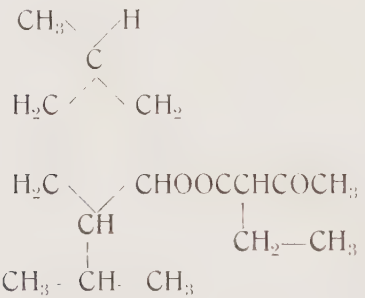
Refraktion. $d_4^{20} = 0{,}9697$.

n	M_D	M_α	M_β	M_γ	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$	Berechnet für
$n_D = 1{,}45733$	70,80	70,49	71,39	72,35	1,086	1,798	Ketoform
$n_\alpha = 1{,}45436$	71,85	71,50	72,68	73,40	1,130	1,875	Enolform
$n_\beta = 1{,}46317$	71,44	71,04	72,23	72,87	1,19	1,83	Gefunden
$n_\gamma = 1{,}46797$							

Die gefundenen Konstanten deuten mehr auf die Enolform hin.

Äthylacetessigsäurementhylester.

(α-Acetylbuttersäurementhylester).



Dieser Ester findet sich schon früher in der Literatur erwähnt[1]). Er wurde von mir zum Zwecke einer genauen Polarisation nochmals auf dem angegebenen Wege dargestellt durch Umsetzung des Äthylesters mit Menthol bei 150°. Durch fraktionierte Destillation konnte er rein erhalten werden, er ging schliesslich konstant bei 155° und 8 mm Druck als klares, geruchloses, nicht erstarrendes Öl über, dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid schön violett wurde.

[1]) *Mac Kenzie*, Journal of chem. soc. Proceedings *22*. 61 (1906).

Polarisation:

Prozentgehalt der Benzollösung $p = 9{,}94$
Spezifisches Gewicht derselben bei 20,0° $d_4^{20} = 0{,}8831$
Ablesung bei 20° und im 1 dm Rohr $\alpha_D = -5{,}29°$

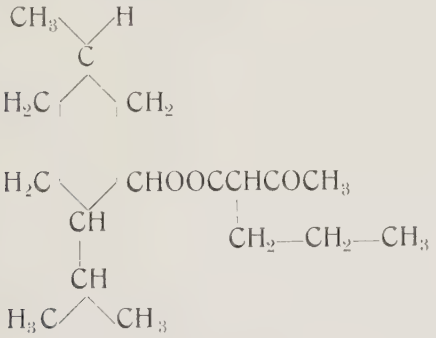
Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot l.}$ die spezifische Drehung des Menthylesters der Äthylacetessigsäure in Benzol:

$$[\alpha]_D^{20} = -60{,}26°.$$

Nach den früheren Autoren betrug $[\alpha]_D^{20} = -63{,}0$ für den reinen Ester ohne Lösungsmittel; in 4,44 prozentiger alkoholischer Lösung war $[\alpha]_D^{20} = -67{,}9°$.

n-Propylacetessigsäurementhylester.

(α-Acetylvaleriansäurementhylester).



Wie unten bei der Darstellung des Phenyläthylacetessigsäurementhylesters gezeigt wird, reagieren die höhermolekularen Acetessigester nur wenig glatt bei der Umsetzung mit Menthol. Die Einführung von Gruppen gelingt jedoch in diesen Fällen durch direkte Substitution im Menthylester, da auch dieser im Stande ist, eine reaktionsfähige Natriumverbindung zu liefern. Die Arbeitsweise ist im wesentlichen dieselbe wie bei der Alkylacetessigestersynthese; sie soll im vorliegenden Fall einmal ausführlich beschrieben werden.

2,3 g feingeschnittenes Natriummetall wurden in 35 cm^3 absolutem Alkohol gelöst, gut abgekühlt und langsam 24 g Acetessigsäurementhylester zugefügt. Zu der entstandenen Natriumverbindung wurden nun nach und nach 12,3 g n-Propylbromid getropft und nach Ablauf der schwachen Wärmeentwickelung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gelinde erwärmt. Bald begann eine starke Abscheidung von Natriumbromid, die nach 4- bis 5-stündigem Erwärmen vollständig wurde, was durch den Eintritt der neutralen Reaktion gegen Curcumapapier sicher zu erkennen war. Hierauf wurde mit Wasser versetzt, der abgeschiedene Ester mit Äther aufgenommen, der Auszug gewaschen und mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein Öl, das ich unter Minderdruck fraktionierte:

Druck	Badtemperatur	Siedetemperatur	Destillat
8 mm	130° — 160°	100° — 117°	Wenig Vorlauf
7 »	180°	161°	Lebhafte Destillation
7 »	185°	163°	Hauptfraktion

Die Ausbeute an Menthylester betrug 22 g = 80% der theoretischen.

Der reine Propylacetessigsäurementhylester siedet bei 162° und 8 mm Druck. Er bildet ein dickflüssiges, wasserhelles Öl von schwachem Geruch und grosser Löslichkeit. Durch Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung rein violett gefärbt.

Analyse.

0,1681 g Substanz gaben 0,4460 g CO_2 und 0,1615 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{30}O_3$:	Gefunden:
C = 72,28%	C = 72,36%
H = 10,71%	H = 10,75%

Polarisation.

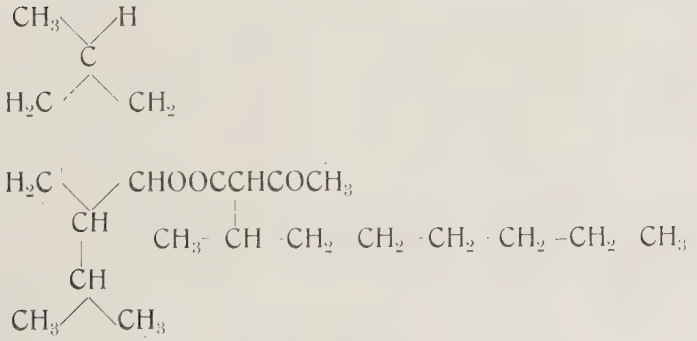
Prozentgehalt der Benzollösung $p = 10{,}036$
Spezifisches Gewicht derselben bei 20,0° $d_4^{20} = 0{,}8820$
Ablesung bei 20° und im 1-dm Rohr $\alpha_D = -5{,}07°$

Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot l}$ die spezifische Drehung des Menthylesters der Propylacetessigsäure in Benzol

$$[\alpha]_D^{20} = -57{,}27°.$$

Nachdem die regelmässige Abnahme der spezifischen Drehung beim Eintritt einer CH_2-Gruppe in das α-ständige Alkyl festgestellt war, wurde noch die Wirkung einer sehr langen Kette, nämlich derjenigen des sek. Oktylrestes, auf das Drehungsvermögen untersucht.

sek. Octylacetessigsäurementhylester.



Die Einführung des sek. Octylrestes gelang ebenfalls durch direkte Umsetzung von Acetessigsäurementhylester mit käufl. Octyljodid. Zu diesem Zweck wurden 1,2 g Natrium in 15 cm³ abs. Alkohol gelöst und nach erfolgter Abkühlung 12 g Acetessigsäurementhylester sowie 14 g Methylhexylcarbinoljodid zugefügt. In der Kälte wurde keine Einwirkung beobachtet; erst beim Erwärmen auf dem Wasserbad begann eine langsame Ausscheidung von Jodnatrium, so dass erst nach sechsstündigem Erwärmen neutrale Reaktion eintrat.

Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und auf die oben beschriebene Art weiterverarbeitet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine rötliche Flüssigkeit, die durch Erhitzen im Wasserstrahlvacuum bis zu einer Badtemperatur von 170° grösstenteils von überschüssigem Octyljodid und Acetessigsäurementhylester befreit werden konnte. Der Kolbenrückstand erwies sich als ein dickliches, gefärbtes Öl, das jedoch auf keine Weise fest wurde und auch durch Destillation unter vermindertem Druck nicht zu reinigen war, da Zersetzung eintrat.

Einer Anregung von Herrn Prof. *Rupe* folgend versuchte ich daher, den Ester mit Hilfe einer Quecksilberluftpumpe im Hochvacuum zu destillieren, was auch völlig gelang. Diese Art der Destillation war auch in einigen späteren Fällen von grossem Wert; sie allein bot oft die Möglichkeit, ölige Reaktionsprodukte vollkommen chemisch rein zu bekommen, was für die optischen Untersuchungen, dem eigentlichen Zweck der vorliegenden Arbeit, von grosser Bedeutung war.

Die angewandte Hochvacuumpumpe war eine zuerst von *Gaede* konstruierte Quecksilberluftpumpe, die durch einen kleinen Elektromotor in langsame Rotation versetzt werden konnte. Die Kammern der Porzellantrommel standen einerseits mit dem Manometer, anderseits durch weite Glasröhren mit dem eigentlichen Destillationsapparat in Verbindung. Dieser setzte sich zusammen aus einem Destillierkolben mit weitem, ausgebauchtem Ansatzrohr, das als Vorlage diente; den Kolbenhals verschloss ein eingeschliffener Glasstöpsel, an dem das abgekürzte Thermometer befestigt wurde. Eine Kapillare war überflüssig, das Sieden ging ganz ruhig von statten. Der Fraktionskolben stand durch einen Glasschliff in direkter Verbindung mit einem, geglühte Holzkohle und Watte enthaltenden Gefäss, das zur Absorption allfällig entstehender Gase diente und daher in einem mit fester Kohlensäure und Aceton beschicktem Dewar-Gefäss während der Destillation auf etwa — 80° abgekühlt wurde. Zwei an den Apparat angeschmolzene Kölbchen mit Phosphorpentoxyd sorgten ausserdem für Elimination von Spuren von Wasserdampf. Das die Trommel

umgebende Gehäuse wurde durch eine Wasserstrahlpumpe dauernd unter vermindertem Druck gehalten. Das benützte geschlossene Manometer von *Ubbelohde* war nicht speziell zur Ablesung sehr geringer Drucke eingerichtet; fast immer standen die beiden Quecksilbersäulen nach einigen Minuten in beiden Schenkeln des Instruments beinahe gleich hoch. Bei diesen in der Nähe von 0 mm gelegenen Drucken destillierten die Körper um etwa 70° bis 80° tiefer als im Wasserstrahlvacuum, so dass eine Zersetzung oder Racemisierung sicher vermieden werden konnte.

Die Destillation des Octylacetessigsäurementhylesters gab folgendes Bild:

Druck	Badtemperatur	Siedetemperatur	Destillat
ca. $^1/_{10}$ mm	110°	70°	Beginn
»	130° — 140°	103° — 110°	Acetessigsäurementhylester
»	150°	133°	Lebhafte Destillation
»	155°	135° — 136°	Hauptfraktion

Rückstand: Etwas rötliches Harz.

Die Hauptfraktion bestand aus 10 g des öligen, farblosen Octylacetessigsäurementhylesters, der bei nochmaliger Destillation im Hochvacuum bei 139° und einer Badtemperatur von 160° konstant überging. Der etwas fruchtartig riechende Ester ist leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln; in Alkohol entsteht durch Eisenchlorid in einigen Sekunden eine bräunlichrote Färbung.

Analyse.

0,1723 g Substanz gaben 0,4733 g CO_2 und 0,1742 g H_2O

Berechnet für $C_{22}H_{40}O_3$:		Gefunden:	
C	74,93%	C	74,92%
H	11,44%	H	11,31%

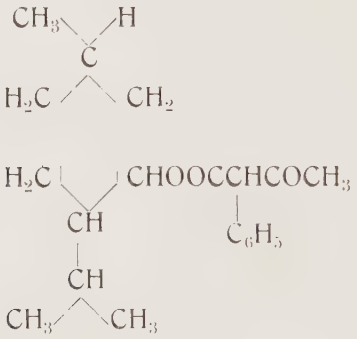
Polarisation:

Prozentgehalt der Benzollösung	$p = 10{,}003$
Spezifisches Gewicht derselben bei 20,0°	$d_4^{20} = 0{,}8802$
Ablesung bei 20° und im 1 dm-Rohr	$\alpha_D = 4{,}21°$

Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot l}$ die spezifische Drehung des Menthylesters der sek. Octylacetessigsäure in Benzol

$$[\alpha]_D^{20} = \mathbf{47{,}82°}.$$

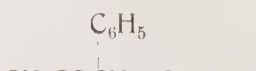
α-Phenylacetessigsäurementhylester.



Infolge der Unmöglichkeit einer direkten Substitution des Phenylrestes blieb für die Darstellung dieses Esters als einziger Weg die Darstellung des Äthylesters und dessen Umsetzung mit Menthol.

Darstellung des Phenylacetessigesters [1]).

a) Darstellung von Acetobenzylcyanid



11,5 g Natrium, in der 10-fachen Gewichtsmenge abs. Alkohol gelöst, wurden am Rückflusskühler mit einer Mischung

[1]) *Beckh*, Ber. d. deutschen chem. Ges. *31*. 3160.

von 44 g trockenem Essigester und 58,5 g Benzylcyanid versetzt. Es tritt dabei sofort Wärmeentwicklung unter Abscheidung eines gelatinösen Niederschlages ein, der durch zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbad und darauffolgendes Stehenlassen über Nacht in einen gelblichen Krystallbrei verwandelt wird. Das so gebildete Natriumsalz wurde abgesaugt, dann in wenig Wasser gelöst und durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure in der Kälte zersetzt. Das abgeschiedene Öl erstarrte beim Abkühlen zu weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 90°. Durch Ausäthern der Mutterlauge erhält man noch weitere geringe Mengen. Die Gesamtausbeute an Acetobenzylcyanid beträgt 65—70% d. Th.

b) Darstellung von Phenylacetessigester

$$CH_3COCH(C_6H_5)—COOC_2H_5$$

Die Verseifung des Nitrils gelingt am besten durch seine vorhergehende Überführung in den salzsauren Imidoäther in ätherischer Lösung.

30 g Acetobenzylcyanid wurden in möglichst wenig absolutem Äther und der berechneten Menge absoluten Alkohols (9 g) gelöst und in diese Lösung unter guter Kühlung ein kräftiger Strom von scharf getrocknetem HCl-Gas eingeleitet. Das Gefäss war dabei durch einen doppelt durchbohrten Kork gut verschlossen und das Ableitungsrohr durch ein angefügtes Chlorcalciumrohr vor Luftfeuchtigkeit geschützt. Nachdem die eiskalte Lösung mit HCl-Gas gesättigt war, wurde der Äther unter Minderdruck völlig abdestilliert und auch überschüssige Salzsäure möglichst entfernt, was durch Stehenlassen im Vacuumexsikkator über KOH oder Kalk erreicht werden konnte. Der erhaltene klare Syrup des salzsauren Imidoäthers wurde mit wenig abs. Alkohol aufgenommen, mit der berechneten Menge (3 g) Wasser versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis die bald einsetzende reichliche Abscheidung von Salmiak vollendet war. Nachdem

der Alkohol durch Destillation unter vermindertem Druck entfernt worden war, wurde das Ammoniumchlorid durch Zugabe von Wasser gelöst und der abgeschiedene Ester mit Äther aufgenommen. Der Auszug wurde zur Entfernung von Phenylessigsäure gründlich mit kalter Sodalösung, hierauf mit Wasser gewaschen und über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Bei der darauffolgenden Destillation gingen 20 bis 25 g des Esters zwischen 135° und 150° bei 11 mm Druck über; bei nochmaliger Rektifikation siedete der reine Ester bei 145°—147° bei 11 mm Druck.

Darstellung des Menthylesters.

10,3 g Phenylacetessigester wurden mit 8 g Menthol in einem Kölbchen im Ölbad während 4 bis 5 Stunden auf 140° erhitzt. Bei dieser Temperatur färbte sich das Reaktionsgemisch schwach hellbraun und geriet durch die Entwicklung von Äthylalkoholdämpfen bald in gelindes Sieden, das durch Zugabe von Siedesteinchen gefördert wurde. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem abdestillieren des unveränderten Menthols zur Einleitung der Krystallisation in den Eisschrank gestellt. Da jedoch auch nach längerem Stehen keine Spur von Krystallen vorhanden war, versuchte ich die Destillation des Öls unter vermindertem Druck. Anfänglich gingen noch geringe Mengen von Menthol, dann etwas unveränderter Äthylester über; schliesslich destillierte zwischen 204° und 210° unter 10 mm Druck ein hellgelbes Öl, das bei Zimmertemperatur langsam fest wurde. Auf Ton getrocknet und aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert bildete der Körper schöne, weisse Krystalle, die bei 69° schmolzen.

Mit einer Probe dieses Körpers wurde eine Verbrennung ausgeführt.

Analyse:

0,1531 g Substanz gaben 0,4266 g CO_2 und 0,1253 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{28}O_3$:	Gefunden:
C = 75,90 %	C = 75,99 %
H = 8,92 %	H = 9,15 %

Nachdem durch die Analyse festgestellt war, dass sich der erwartete Menthylester gebildet hatte, stellte ich auf obige Weise eine doppelte Menge desselben her, damit jedoch eine Racemisierung sicher ausgeschlossen werden konnte, wurde der rohe Ester im Wasserstrahlvacuum nur bis zu einer Badtemperatur von 175° erhitzt zur Entfernug von leicht flüchtigen Verunreinigungen. Der Rückstand hingegen wurde mit Hilfe der Quecksilberluftpumpe unter sehr geringem Druck weiter fraktioniert:

Druck	Badtemperatur	Siedetemperatur	Destillat
ca. $^1/_{10}$ mm	140°	85°	Beginn
»	150°	115° — 125°	Schwache Destillation
»	155°	130°	Lebhafte Destillation
»	155°	131° — 133°	Hauptfraktion

Auf diese Weise erhielt ich 32 g eines klaren, schwach riechenden Öls, das im Vacuumexsikkator nach kurzer Zeit zu einem Brei von Krystallen erstarrte, die durch aufstreichen auf Ton getrocknet wurden. Aus wenig Methylalkohol, in dem der Ester nicht ganz so leicht löslich ist wie in den sonst gebräuchlichen Lösungsmitteln, krystallisiert er in seidenglänzenden, verfilzten Nadeln, die bei 69° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid rein violett wird.

Polarisation:

Die optische Untersuchung des Phenylacetessigsäurementhylesters war aus verschiedenen Gründen von hohem Interesse. Im Gegensatz zu den bis jetzt untersuchten Menthylestern ist seine Lösung in Benzol nämlich rechtsdrehend.

Diese Rechtsdrehung kann nur durch die optisch aktive Ketoform der Phenylacetessigsäure hervorgerufen werden; in der Tat sinkt die optische Aktivität im Verlauf von wenigen Stunden auf den Wert Null herab und es entsteht schliesslich der linksdrehende Ester, weil das α-Kohlenstoffatom der Säure bei ihrem Übergang in die Enolform seine Asymmetrie verliert.

Erste Versuchsreihe in Benzol:

Prozentgehalt der Lösung $p = 10{,}035$

Spezifisches Gewicht derselben bei 20,0° $d_4^{20} = 0{,}8881$

Sofort. Ablesung α_D		$-1{,}70^\circ$,	daraus berechnet	$[\alpha]_D^{20}$	$+19{,}07^\circ$
Nach	2 Stunden	$+0{,}91^\circ$,	»	»	$+10{,}21^\circ$
»	4 »	$+0{,}41^\circ$,	»	»	$+4{,}60^\circ$
»	7 »	$-0{,}21^\circ$,	»	»	$-2{,}36^\circ$
»	10,5 »	$-0{,}68^\circ$,	»	»	$-7{,}63^\circ$
»	23 »	$-1{,}90^\circ$,	»	»	$-21{,}32^\circ$
»	30 »	$-2{,}39^\circ$,	»	»	$-26{,}82^\circ$
»	33,5 »	$-2{,}60^\circ$,	»	»	$-29{,}17^\circ$
»	47 »	$-3{,}25^\circ$,	»	»	$-36{,}46^\circ$
»	56 »	$-3{,}58^\circ$,	»	»	$-40{,}17^\circ$
»	71 »	$-4{,}04^\circ$,	»	»	$-45{,}33^\circ$
»	80 »	$-4{,}25^\circ$,	»	»	$-47{,}69^\circ$
»	147,5 »	$-5{,}20^\circ$,	»	»	$-58{,}34^\circ$
»	241 »	$-6{,}02^\circ$,	»	»	$-67{,}55^\circ$

Nach dieser Zeit blieb die Ablesung dieselbe, die Umlagerung hatte ihren Endpunkt erreicht.

Zweite Versuchsreihe in Benzol:

Prozentgehalt der Lösung $p = 10{,}042$

Spezifisches Gewicht derselben bei 20° $d_4^{20} = 0{,}8882$

Sofort. Ablesung α_D		$-2{,}56^\circ$,	daraus berechnet	$[\alpha]_D^{20}$	$+28{,}70^\circ$
Nach	80 Stunden	$-2{,}24^\circ$,	»	»	$-25{,}11^\circ$
»	104 »	$-2{,}79^\circ$,	»	»	$-31{,}28^\circ$
»	144 »	$-3{,}43^\circ$,	»	»	$-38{,}46^\circ$
»	245 »	$-4{,}41^\circ$,	»	»	$-49{,}44^\circ$
»	319 »	$-4{,}77^\circ$,	»	»	$-53{,}48^\circ$
»	464 »	$-5{,}41^\circ$,	»	»	$-60{,}66^\circ$
	628 »	$-5{,}54^\circ$,	»	»	$-62{,}11^\circ$
»	800 »	$-5{,}79^\circ$,	»	»	$-64{,}92^\circ$
	1303 »	$-5{,}89^\circ$,	»	»	$-66{,}04^\circ$
	1615 »	$-5{,}99^\circ$,	»	»	$-67{,}16^\circ$

Die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = -67{,}16^\circ$ bildet den Endwert der zweiten Versuchsreihe, von nun an war die Ablesung konstant.

Er stimmt sehr gut mit dem obigen Endwert $[\alpha]_D^{20} = -67{,}55^0$ überein. Eine Erklärung für die bedeutend viel langsamere Umlagerung beim zweiten Versuch muss in katalytischen Einflüssen gesucht werden, die in andern Fällen eingehend studiert worden sind[1]).

In alkoholischer Lösung war der Ester trotz rasch erfolgter Polarisation bereits linksdrehend; die Grösse der Drehung wurde dementsprechend schon nach 47 Stunden konstant, $[\alpha]_D^{20} = -67{,}15^0$, ein Wert, der mit denjenigen in Benzol ausgezeichnet übereinstimmt:

Prozentgehalt der alkoholischen Lösung $p = 10{,}014$
Spezifisches Gewicht derselben bei $20{,}0^0$ $d_4^{20} = 0{,}8090$

Sofortige Ablesung		$-2{,}29^0$,	daraus berechnet	$[\alpha]_D^{20}$	$-28{,}27^0$
Nach	2 Stunden	$-3{,}07^0$,	»	»	$-37{,}90^0$
»	5 »	$-4{,}00^0$,	»	»	$-49{,}37^0$
»	9 »	$-4{,}70^0$,	»	»	$-58{,}01^0$
»	12 »	$-4{,}98^0$,	»	»	$-61{,}47^0$
»	24 »	$-5{,}31^0$,	»	»	$-65{,}54^0$
»	47 »	$-5{,}44^0$,	»	»	$-67{,}15^0$

Versuch zur Darstellung des optisch aktiven Äthylesters.

Da die schon öfters angeführte Reaktion

Äthylester + Menthol $\rightleftarrows$ Menthylester + Äthylalkohol

nur bis zu einem Gleichgewichtszustand führt und nach dem Massenwirkungsgesetz bei geeigneten Versuchsbedingungen auch von rechts nach links verlaufen kann, versuchte ich auf folgendem Wege die Darstellung von optisch aktivem Phenylacetessigester zu erreichen: 9 g Phenylacetessigsäurementhylester wurden in 50 cm^3 absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung, auf zwei Einschmelzröhren verteilt, während 3 Stunden im Schiessofen auf 160^0 erhitzt. Der nach dem

[1]) *Lapworth* und *Hann*, Journal of chem. soc. *81*. 1499.

Öffnen der Röhren durch Abdestillieren des Alkohols erhaltene Rückstand, der stark nach Menthol roch, wurde fraktioniert:

Druck	Badtemperatur	Siedetemperatur	Destillat
8 mm	105°	93°	Beginn
»	110° — 125°	95° — 98°	Menthol, erstarrt i. d. Vorlage
»	160°	136° — 138°	Hauptfraktion 3 g

Polarisation:

Die optische Untersuchung der aus Phenylacetessigester bestehenden Hauptfraktion in Benzol ergab eine schwache Linksdrehung. Da diese von Spuren von beigemengtem Menthol herrühren konnte, wurde das Produkt nach dem Abdestillieren des Benzols nochmals sorgfältig fraktioniert. Eine zweite Polarisation ergab nun auch wirklich eine deutliche, wenn auch schwache Rechtsdrehung, $[\alpha]_D^{20}$ + 0,4° bis 0,5°.

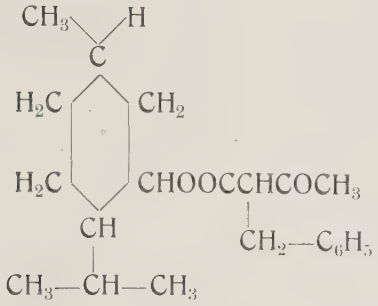
Jedenfalls lag hier zum ersten Mal ein optisch aktiver Acetessigester vor. Auf diesem Wege dürfte auch das Problem, optisch aktive β-Ketosäureester darzustellen, vielleicht gelöst werden.

Die Alkylierung des Phenylacetessigsäurementhylesters

habe ich ebenfalls versucht in der Hoffnung, dadurch zu einem zweifach substituierten Menthylester zu gelangen, bei dem ein Uebergang in die Enolform und die damit verbundene Änderung des Drehungsvermögens ausgeschlossen sein musste. Die gewöhnliche Arbeitsmethode führte jedoch nicht zu dem gewünschten Resultat, denn es zeigte sich, dass der grösste Teil des Reaktionsproduktes beim Siedepunkt des Menthols überdestillierte und auch als soches identifiziert werden konnte. Schon die gelinde Erwärmung des Esters mit alkoholischem Natrium hatte bei seiner leichten Zersetzlichkeit genügt, um eine fast vollständige Verseifung herbeizuführen.

Benzylacetessigsäurementhylester.

(α-Acetylhydrozimmtsäurementhylester).



Darstellung des Benzylacetessigesters.

Dieser Körper konnte nach einem neuerdings von *Leuchs* [1]) publizierten Verfahren, das im wesentlichen auf der Anwendung eines grossen Überschusses von Acetessigester beruht, mit einer Ausbeute von ca. 90% d. Th. gewonnen werden. Sein Siedepunkt liegt bei 164°—165° unter 12 mm Druck.

Darstellung des Menthylesters.

22 g Benzylacetessigester wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Menthol (17 g) in einem Kölbchen im Ölbad erwärmt. Die Badtemperatur wurde mit Hilfe eines Thermoregulators konstant auf 155° gehalten. Bei dieser Temperatur setzte die Reaktion bald ein unter Entwicklung von Alkoholdämpfen, so dass die Umsetzung nach 4 Stunden beendigt war. Das unveränderte Menthol wurde dann unter Minderdruck möglichst abdestilliert und das im Kolben zurückbleibende, schwach gelbe Öl in den Eisschrank gestellt. Am folgenden Tage war es schon fast vollständig zu einer weissen Krystallmasse erstarrt, die durch Absaugen in einem mit Eiswasser gespeisten Heisswassertrichter von öligen Beimengungen getrennt werden konnte. Durch Aufstreichen auf

[1]) *Leuchs*, Ber. *44*. 1510.

gebrannten Ton wurden die Krystalle völlig getrocknet. Ausbeute 15 g vom Schmelzpunkt 47°. Der so gewonnene rohe Benzylacetessigsäurementhylester ist wie der Acetessigsäurementhylester äusserst leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln und ist daher schwer durch umkrystallisieren zu reinigen. Dies gelingt am besten durch öfter wiederholtes Auflösen in geringen Mengen von Petroläther in der Wärme und darauffolgende starke Abkühlung der Lösung vermittelst Kältemischung. Der so gereinigte Ester bildet kleine weisse Nadeln von schwachem Geruch, die bei 68° schmelzen.

Analyse.

0,1825 g Substanz gaben 0,5098 g CO_2 und 0,1529 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{30}O_3$:	Gefunden:
C = 76,32 %	C = 76,19 %
H = 9,16 %	H = 9,37 %

Polarisation.

Prozentgehalt der Benzollösung	p = 10,008
Spezifisches Gewicht derselben bei 20,0°	d_4^{20} = 0,8884
Ablesung bei 20° und im 1 dm Rohr	α_D = — 9,51°

Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot l.}$ die spezifische Drehung des Menthylesters der Benzylacetessigsäure in Benzol:

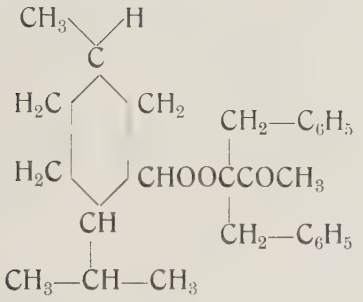
$$[\alpha]_D^{20} = -106{,}97^0.$$

Diese auffallend hohe Drehung veranlasste mich, zu untersuchen, ob nicht auch hier wie in anderen Fällen eine sterische Spaltung anzunehmen, also die starke Drehung des Esters durch die Kombination von l-Säure | l-Menthol zu erklären sei. Zu diesem Zweck wurde das Rohprodukt vom Smp. 47° mit Wasserdampf behandelt, wobei das Menthol überging und der Schmelzpunkt des zurückgewonnenen Esters auf 48° stieg. Die Polarisation seiner Lösung ergab jedoch nur eine etwas mehr als halb so grosse Drehung $[\alpha]_D^{20}$ = ca. — 57°. Erst durch wiederholtes ausschütteln mit wenig kaltem Petroläther stieg der Schmelzpunkt des etwas schwerer

löslichen Rückstandes auf 68° an und dieser Körper zeigte wieder das auffallend starke Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = -103°$. Zweifellos ist also die bei 48° schmelzende Substanz das Gemisch der Menthylester der beiden optisch aktiven Benzylacetessigsäuren, was auch daraus hervorgeht, dass sie mit Eisenchlorid nur eine schwach bräunliche Gelbfärbung gibt.

Der Ester der l-Benzylacetessigsäure mit Menthol schmilzt bei 68° und konnte rein erhalten werden, während dies beim tiefer schmelzenden Ester der d-Benzylacetessigsäure infolge seiner ausserordentlichen Leichtlöslichkeit und der grossen Substanzverluste nie möglich war.

Dibenzylacetessigsäurementhylester.



Die Einführung eines zweiten Benzylrestes in den Menthylester der Benzylacetessigsäure gelang durch Anwendung des sehr reaktionsfähigen Benzylbromids auf folgende Weise.

10 g dieses Esters wurden mit 8 g Benzylbromid in 15 cm³ abs. Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung liess ich eine Natriumäthylatlösung portionsweise durch den Rückflusskühler zufliessen, so dass nach ungefähr einer halben Stunde die ganze berechnete Menge (0,7 g Na in 15 cm³ abs. Alkohol) eingetragen war. Der Kolben tauchte dabei in Eiswasser, um eine Verseifung möglichst zu verhindern. Die Reaktion vollzog sich glatt unter spontaner Wärmeentwicklung und reichlicher Abscheidung von NaBr; sie war schon nach einstündigem, schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad beendet.

Nach dem Abdestillieren des Alkohols unter vermindertem Druck wurde Wasser zugefügt, das Bromnatrium damit gelöst und die Ester mit Äther aufgenommen. Durch mehrmaliges waschen des Ätherauszuges mit verdünnter, eiskalter Natronlauge und hierauf mit Wasser konnte unverändertes Ausgangsmaterial enfernt werden. Der nach dem trocknen und abdestillieren des Äthers hinterbleibende Rückstand wurde durch Erwärmen des evacuierten Kolbens auf 100° von Benzylbromid befreit und das dickflüssige Öl in der Kälte stehen gelassen. Aber auch nach mehreren Wochen war keine Krystallbildung zu bemerken. Erst als ich eine Probe des Öls in Alkohol löste und unter Bedeckung mit einem Becherglas ganz langsam verdunsten liess war es möglich, den Ester in wohlausgebildeten Krystallen zu erhalten. Beim Animpfen der Hauptmenge erstarrte auch diese in kurzer Zeit zu einer harten Masse. Aus Alkohol krystallisiert der Dibenzylacetessigsäurementhylester in schönen weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 70°. Ausbeute 13 g.

Er ist geruchlos, leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, etwas schwerer in Alkohol. Mit Eisenchlorid gibt er keine Enolreaktion mehr.

Analyse.

I. 0,1656 g Substanz gaben 0,4846 g CO_2 und 0,1346 g H_2O.
II. 0,1694 g » » 0,4956 g CO_2 » 0,1353 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{36}O_3$: C = 79,95%, H = 8,63%
Gefunden: I. C = 79,81%, H = 9,09%
II. C = 79,79%, H = 8,93%

Polarisation.

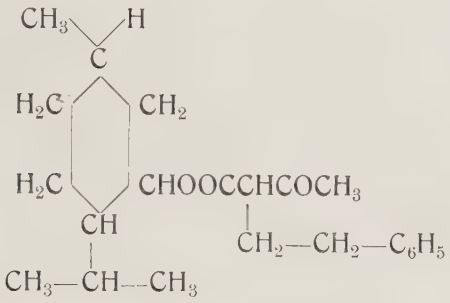
Prozentgehalt der Benzollösung p = 9,993
Spezifisches Gewicht derselben bei 20,0° d_4^{20} = 0,8906
Ablesung bei 20° und im 1 dm-Rohr α_D = — 2,25°

Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_D^{20} = -\frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot l.}$ die spezifische Drehung des Menthylesters der Dibenzylacetessigsäure in Benzol

$$[\alpha]_D^{20} = -\mathbf{25{,}28}^\circ.$$

Phenyläthylacetessigsäurementhylester.

(α-Acetyl-γ-Phenylbuttersäurementhylester).



Darstellung von Phenyläthylbromid.

Dieser Körper konnte nach einer von *Wolfsleben* [1]) ausgearbeiteten Methode auf folgendem Wege in sehr guter Ausbeute gewonnen werden.

55 g käufl. Phenyläthylalkohol wurden aus einem Tropftrichter langsam zu 60 g Phosphortribromid getropft. Jeder Tropfen veranlasste eine heftige Reaktion, zu deren Vervollständigung noch zwei Stunden am Steigrohr auf dem Wasserbade erwärmt wurde, bis eine deutliche Abscheidung von phosphoriger Säure eintrat. Hierauf wurde auf Eis gegossen, durchgeschüttelt zur Zersetzung von unverändertem Tribromid, mehrfach ausgeäthert, mit Bicarbonatlösung und Wasser gewaschen und mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ätherrückstand war fast reines Phenyläthylbromid, das bei der Destillation als farblose, etwas rosenartig riechende Flüssigkeit bei 95° (11 mm) überging. Ausbeute 83 g, d. h. quantitativ.

Darstellung von Phenyläthylacetessigester.

In eine Lösung von 1,6 g Natrium in 25 cm³ abs. Alkohol liess ich unter Kühlung 9 g Acetessigester und hierauf 13 g Phenyläthylbromid einfliessen. In der Kälte trat

[1]) *Wolfsleben*, Diss. Basel 1912.

keine Reaktion ein, jedoch schied sich bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade bald Natriumbromid ab und nach zirka 4 stündigem Erwärmen war die Umsetzung vollständig. Das Reaktionsprodukt wurde mit Eiswasser zersetzt, mehrfach ausgeäthert und schliesslich unter vermindertem Druck destilliert.

Druck	Badtemperatur	Siedetemperatur	Destillat
12 mm	110° bis 130°	80° bis 100°	Acetessigester und Bromid
12 »	130° » 160°	100° » 150°	Schwache Destillation
12 »	170° » 180°	160° » 174°	Hauptfraktion.

Bei erneuter Destillation ging der reine Phenyläthylacetessigester konstant bei 171° unter 12 mm Druck als stark lichtbrechendes, dickliches Öl von angenehmem Rosengeruch über.

Analyse.

0,1843 g Substanz gaben 0,4848 g CO_2 und 0,1307 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{18}O_3$:	Gefunden:
C = 71,75%	C = 71,74%
H = 7,75%	H = 7,93%

Darstellung des Menthylesters.

Versuche, diesen Ester durch Umsetzung des Äthylesters mit Menthol darzustellen, waren ohne Erfolg. Die Ursache muss wahrscheinlich darin gesucht werden, dass höhermolekulare Äthylester infolge ihres höheren Siedepunkts auf Menthol bei Temperaturen zwischen 100° und 200° nicht mehr mit messbarer Geschwindigkeit einwirken, so dass grösstenteils das unveränderte Ausgangsmaterial zurückerhalten wird.

Dagegen führte die zweite Methode, d. h. die Einwirkung von Phenyläthylbromid auf die Natriumverbindung des Acetessigsäurementhylesters, sehr leicht zum Ziel. Die der Alkylacetessigestersynthese ähnliche Arbeitsweise ist schon oben (Seite 38) ausführlich beschrieben. Ich erhielt nach dem Ab-

destillieren des Äthers ein öliges, schwach gefärbtes Rohprodukt, das durch Erhitzen bis 130° Badtemperatur im Wasserstrahlvacuum grösstenteils von Phenyläthylbromid befreit werden konnte. Trotzdem wurde der ölige Ester auch bei mehrwöchentlichem Stehen in der Kälte nicht fest. Ich versuchte, ihn unter vermindertem Druck zu destillieren, dabei trat aber schon bei 150° (12 mm) eine völlige Zersetzung ein. Die einzige erfolgreiche Möglichkeit der Reinigung war auch in diesem Fall die Destillation unter sehr stark vermindertem Druck mit Hilfe der schon erwähnten Quecksilberluftpumpe. Aus 34 g Acetessigsäurementhylester und 25 g Phenyläthylbromid wurde eine neue Portion des Esters dargestellt und diese nach Entfernung des überschüssigen Bromids im hohen Vacuum weiterfraktioniert.

Druck	Badtemperatur	Siedetemperatur	Destillat
ca. $^1/_{10}$ mm	110°	unter 70°	Beginn
»	115° — 130°	70° — 95°	Vorlauf
»	140°	106° — 108°	Acetessigsäurementhylester
»	140° — 160°	steigt rasch	Schwache Destillation
»	162° — 165°	140° — 144°	Hauptfraktion 25 g

Die Hauptfraktion lieferte bei einer nochmaligen gesonderten Destillation in der Hauptsache ein bei 143° und $^1/_{10}$ mm Druck siedendes, farbloses und fast geruchloses Öl, das jedoch nicht fest wurde. Eisenchlorid rief in seiner alkoholischen Lösung eine schöne Violettfärbung hervor. Dass es der reine Phenyläthylacetessigsäurementhylester war, zeigte die

Analyse.

0,1525 g Substanz gaben 0,4293 g CO_2 und 0,1293 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{32}O_3$:	Gefunden:
C = 76,69 %	C = 76,77 %
H = 9,37 %	H = 9,48 %

Polarisation.

Der frisch destillierte Ester wurde in Alkohol- und Benzollösung polarisiert.

a) in Benzol.

Prozentgehalt der Lösung $p = 9{,}977$
Spezifisches Gewicht derselben bei 20,0° $d_4^{20} = 0{,}8871$
Ablesung bei 20° und im 1 dm-Rohr $\alpha_D = -4{,}57^0$

Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot l}$ die spezifische Drehung des Menthylesters der Phenyläthylacetessigsäure in Benzol

$$[\alpha]_D^{20} = -\mathbf{51{,}64}^0.$$

b) in Alkohol.

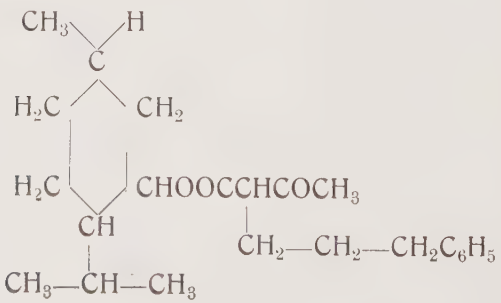
Prozentgehalt der Lösung $p = 10{,}055$
Spezifisches Gewicht derselben bei 20,0° $d_4^{20} = 0{,}8097$
Ablesung bei 20° und im 1 dm-Rohr $\alpha_D = -4{,}38^0$

Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot l}$ die spezifische Drehung des Menthylesters der Phenyläthylacetessigsäure in Alkohol

$$[\alpha]_D^{20} = -\mathbf{53{,}79}^0.$$

Phenylpropylacetessigsäurementhylester.

(α-Acetyl-γ-Phenylvaleriansäurementhylester).



Darstellung von Phenylpropylbromid.

Nach *Rupe* und *Bürgin*[1]) wurde dieser Körper durch Bromierung des Hydrozimmtalkohols mit Phosphortribromid als farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 109° bei 11 mm Druck erhalten. Ausbeute 83 % d. Th.

Darstellung des Menthylesters.

1,2 g Natrium in 15 cm^3 abs. Alkohol, 12 g Acetessigsäurementhylester und 10 g Phenylpropylbromid wurden während 4 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Nach beendeter Reaktion wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert und der Äther nach dem trocknen abdestilliert. Es hinterblieb eine hellgelbe Flüssigkeit, die zur Entfernung von angewandtem überschüssigem Bromid längere Zeit im Vacuum auf eine Temperatur von 140° erhitzt wurde. Da trotzdem in der Kälte keine Krystallisation eintrat und eine Destillation unter vermindertem Druck nicht ratsam war, fraktionierte ich im Hochvacuum.

Druck	Badtemperatur	Siedetemperatur	Destillat
ca. $^1/_{10}$ mm	90°	70° — 80°	Vorlauf
»	110° — 130°	80° — 100°	Schwache Destillation
»	175° — 180°	158° — 161°	Hauptfraktion, 12 g

Bei nochmaliger Destillation ging der reine Ester bei 157° über. Er bildet eine wasserhelle, dicke Flüssigkeit von schwachem Estergeruch und grosser Löslichkeit. In Alkohol wird er durch Eisenchlorid rein violett gefärbt.

Analyse.

0,1683 g Substanz gaben 0,4749 g CO_2 und 0,1420 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{34}O_3$:	Gefunden:
C = 77,04 %	C = 76,96 %
H = 9,56 %	H = 9,44 %

[1]) *Rupe* und *Bürgin*, Ber. *43*. 178.

Polarisation.

a) in Benzol.

Prozentgehalt der Lösung $p = 10{,}00\,\%$
Spezifisches Gewicht derselben bei 20,0° $d_4^{20} = 0{,}8869$
Ablesung bei 20° und im 1 dm-Rohr $\alpha_D = -4{,}03°$

Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot l}$ die spezifische Drehung des Menthylesters der Phenylpropylacetessigsäure in Benzol

$$[\alpha]_D^{20} = -\mathbf{45{,}44}°.$$

b) in Alkohol.

Prozentgehalt der Lösung $p = 9{,}98$
Spezifisches Gewicht derselben bei 20,0° $d_4^{20} = 0{,}8078$
Ablesung bei 20° und im 1 dm Rohr $\alpha_D = -3{,}95°$

Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot l}$ die spezifische Drehung des Menthylesters der Phenylpropylacetessigsäure in Alkohol

$$[\alpha]_D^{20} = -\mathbf{48{,}99}°.$$

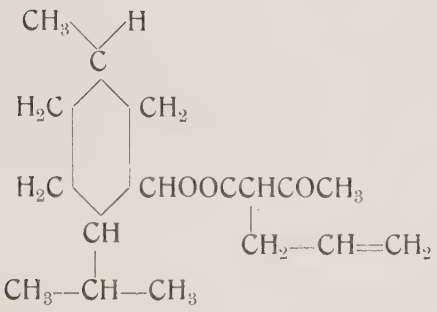
Versuch zur Einführung der Cyclohexangruppe in den Acetessigsäurementhylester.

Cyclohexanbromid wurde nach den Angaben von *Freundler* [1]) aus käufl. Cyclohexanol in einer Ausbeute von 70 % d. Th. erhalten. Es ist eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 60° bei 19 mm Druck.

Wie schon Freundler (loc. cit.) beim Äthylester beobachtete gelingt es nicht, das Cyclohexanbromid mit Natriumverbindungen in Reaktion zu bringen. So trat auch beim Acetessigsäurementhylester erst bei mehrstündigem Kochen NaBr-Abscheidung ein. Bei der schliesslichen Destillation wurde der grösste Teil des angewandten Bromids zurückerhalten, neben Menthol und unverändertem Menthylester. Die Reaktion war also auch mit dem Menthylester nicht in dem erwarteten Sinne verlaufen, sondern nur eine Verseifung des Esters eingetreten.

[1]) *Freundler*, Centralblatt 1905. (II.) 1429.

Allylacetessigsäurementhylester.



16 g Acetessigsäurementhylester werden durch eintragen in eine Lösung von 1,5 g Natrium in abs. Alkohol in die Natriumverbindung übergeführt. Lässt man auf diese 10 g Allylbromid einwirken, so beobachtet man spontane Wärmeentwicklung und plötzliche Ausscheidung von Bromnatrium, so dass zur Vollendung der Umsetzung einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade genügt. Nach dem Zersetzen, ausäthern und trocknen wird der Ätherrückstand fraktioniert. Bei 13 mm Druck gingen zwischen 167° und 175° 15 g eines hellen Öls über, dessen Hauptteil schliesslich nach mehrmaligem fraktionieren zwischen 169° und 171° überdestillierte.

Der Allylacetessigsäurementhylester besitzt einen eigentümlichen, an Allylbromid erinnernden Geruch; durch Zugabe von Eisenchloridlösung wird seine alkoholische Lösung bordeauxrot.

Analyse.

0,1586 g Substanz gaben 0,4236 g CO_2 und 0,1473 g H_2O

Berechnet für $C_{17}H_{28}O_3$:	Gefunden:
C = 72,80 %	C = 72,84 %
H = 10,07 %	H = 10,39 %

Polarisation:

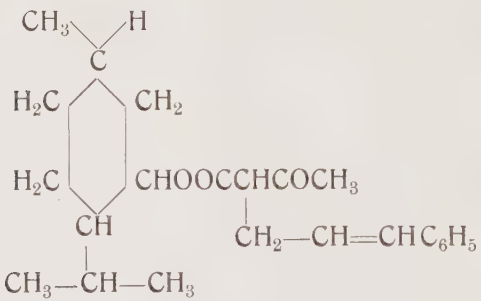
Prozentgehalt der Benzollösung $p = 10{,}027$
Spezifisches Gewicht derselben bei 20,0° $d_4^{20} = 0{,}8832$
Ablesung bei 20° und im 1 dm Rohr $\alpha_D = -5{,}16°$

Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot l.}$ die spezifische Drehung des Menthylesters der Allylacetessigsäure in Benzol:

$$[\alpha]_D^{20} = -58{,}27°.$$

Cinnamylacetessigsäurementhylester

(Styrylacetessigsäurementhylester).



Darstellung von Cinnamylbromid.

Dieser Körper ist zuerst von *Rupe* und *Bürgin*[1]) aus Zimmtalkohol erhalten worden und wurde von mir nach der angegebenen Vorschrift hergestellt. Ich fand den Siedepunkt etwas niedriger, nämlich 128° bei 12 mm Druck.

Darstellung des Menthylesters.

Auch dieser Ester wurde durch Einwirkung des Bromids auf die Natriumverbindung des Acetessigsäurementhylesters

[1]) *Rupe* und *Bürgin*, Ber. *43*. 173.

dargestellt. Als Ausgangsmaterial dienten 1,2 g Natrium in 20 cm^3 abs. Alkohol, 12 g Acetessigsäurementhylester und 10 g Cinnamylbromid. Nachdem schon in der Kälte glatte Reaktion eingetreten war, wurde noch 2 Stunden lang gelinde erwärmt, hierauf in Wasser gegossen, ausgeäthert, gewaschen und getrocknet. Nach dem verjagen des Äthers wurde das Rohprodukt unter vermindertem Druck von noch beigemengtem Bromid befreit (durch Erhitzen bis zu einer Badtemperatur von 170°) und dann im Eisschrank stehen gelassen. Da keine Krystallisation einsetzte und eine weitere Reinigung durch Destillation ausgeschlossen war, behandelte ich das Öl mit Wasserdampf, wodurch flüchtige Verunreinigungen entfernt werden konnten. Der Kolbenrückstand wurde mit Äther extrahiert und das erhaltene, hellgelbe Produkt nach sorgfältigem trocknen direkt analysiert.

Analyse.

I. 0,1445 g Substanz gaben 0,4063 g CO_2 und 0,1190 g H_2O.
II. 0,1519 g » » 0,4276 g CO_2 » 0,1246 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{32}O_3$:	Gefunden:	
C = 77,48 %	I. C = 76,69 %	II. C = 76,77 %
H = 9,05 %	H = 9,21 %	H = 9,18 %

Der so gewonnene Menthylester war also annähernd rein.

Polarisation:

Prozentgehalt der Benzollösung $p = 9{,}976$
Spezifisches Gewicht derselben bei 20,0° $d_4^{20} = 0{,}8880$
Ablesung bei 20° und im 1 dm-Rohr $\alpha_D = -3{,}66°$

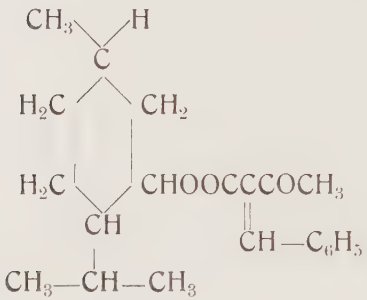
Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot l}$ die spezifische Drehung des Menthylesters der Cinnamylacetessigsäure in Benzol

$$[\alpha]_D^{20} = -41{,}31°.$$

Es ist jedoch anzunehmen, dass $[\alpha]_D^{20}$ für den vollkommen reinen Ester um ein geringes grösser sein würde.

Benzylidenacetessigsäurementhylester.

(α-Acetylzimmtsäurementhylester).



Nach den Angaben von *Lapworth* und *Hann*[1]) sollte dieser Körper in ca. 2-prozentiger Benzollösung nur eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{20} = -10{,}0^0$ aufweisen. Dieser auffallend niedrige Wert veranlasste mich, den Ester auf demselben Wege zur Kontrolle seines Drehungsvermögens nochmals darzustellen.

12 g Acetessigsäurementhylester wurden mit 5,3 g reinem Benzaldehyd vermischt und mit dem Zusatz von drei Tropfen Piperidin bei Zimmertemperatur unter zeitweisem Umschütteln stehen gelassen. Bald begann die Abscheidung von Wassertröpfchen und nach 24-stündigem Stehen erstarrte das Reaktionsgemisch plötzlich fast vollständig zu einer Krystallmasse. Der gebildete Ester wurde durch Absaugen vom anhaftenden Öl getrennt, was durch nachwaschen mit etwas Alkohol vervollständigt wurde. Die Ausbeute betrug 12 g.

Durch mehrmaliges umkrystallisieren aus heissem Alkohol schied sich der Benzylidenacetessigsäurementhylester in glänzend weissen, linsenförmigen Blättchen ab, die den Schmelzpunkt 133° zeigten. Der Ester ist leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwieriger in Alkohol und Äther. Mit Eisenchlorid gibt er keine Färbung mehr.

[1]) *Lapworth* und *Hann*, Journal of chem. soc. Transactions *1904*. 55.

Polarisation.

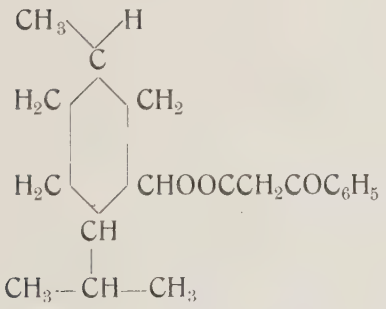
Prozentgehalt der Benzollösung $p = 9{,}963$
Spezifisches Gewicht derselben bei 20,0° $d_4^{20} = 0{,}8889$
Ablesung bei 20° und im 1-dm Rohr $\alpha_D = -0{,}99°$

Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot l}$ die spezifische Drehung des Menthylesters der Benzylidenacetessigsäure in Benzol

$$[\alpha]_D^{20} = -\mathit{11{,}18}°.$$

Die Polarisation bestätigte also sehr annährend das in der Literatur angegebene Resultat.

Benzoylessigsäurementhylester.



Von diesem Körper, der Stammsubstanz einer im folgenden beschriebenen Reihe von Menthylestern, findet sich nur ein Brucinsalz in der Literatur erwähnt[1]). Es gelang mir schliesslich nach vielen missglückten Versuchen, ihn auf eine dem Acetylderivat analoge Weise durch Umsetzung des Äthylesters mit Menthol zu erhalten. Die nächste Aufgabe war daher die Erzielung einer befriedigenden

[1]) *Hilditch*, Centralblatt *1902*. II. 208.

Darstellung des Benzoylessigesters.

Die Condensation von Benzoësäureester und Essigester erfolgte

1. Mit metallischem Natrium[1]).

Aus 60 g Benzoësäureester, 70 g trockenem Essigester und 9,2 g Natrium wurden nach dieser Vorschrift 21 g des rohen Esters gewonnen.

2. Mit alkoholfreiem Natriumäthylat[2]).

In diesem Falle war die erzielte Ausbeute noch geringer, indem mit den obigen Mengen nur 11 g des Esters, d. h. 18% der Theorie erhalten werden konnten. Durch blosses Stehenlassen des Estergemisches mit dem Natriumäthylat in der Kälte während 4 Tagen unter zeitweisem umschütteln stieg dieselbe auf 15 g.

3. Mit Natriumamid.

Auch mit diesem neuerdings oft erfolgreich angewandten Condensationsmittel verlief die Synthese im vorliegenden Fall nur wenig glatt. So bildeten sich durch allmähliges Eintragen von 15,6 g $NaNH_2$ in das durch Kältemischung gekühlte Gemenge von 30 g Benzoësäureester und 17,6 g Essigester trotz deutlicher Ammoniakentwicklung beim Stehenlassen im Eisschrank nur geringe Mengen eines Condensationsproduktes. Die daraus nach dem Zersetzen und Ausäthern gewonnene Estermenge lieferte bei der fraktionierten Destillation nur wenige Gramm des gewünschten Benzoylessigesters.

Eine befriedigende Darstellung konnte schliesslich nach einer Methode erzielt werden, die von *Claisen*[3]) bei der Darstellung des Benzoylacetessigesters erwähnt wird und den leicht zugänglichen Acetessigester als Ausgangsmaterial benützt.

17,7 g Natrium wurden in der nötigen Menge abs. Alkohol zu 300 cm³ Natriumalkoholat gelöst, die Hälfte dieser

---

[1]) *Claisen* und *Lowman*, Ber. *20*. 654 Anmerkung.

[2]) Dieselben, Ber. *20*. 653.

[3]) *Claisen*, Ann. 291. 70.

Lösung in einer geräumigen Pulverflasche mit 50 g reinem Acetessigester gemischt und durch einstellen in eine Kältemischung abgekühlt. Unter ständigem rühren mit der Turbine liess ich hierauf langsam die Hälfte (22,5 cm^3) des erforderlichen Benzoylchlorids eintropfen, so dass die Temperatur + 10° nicht überstieg. Nun blieb das Reaktionsgemisch unter stetigem turbinieren eine halbe Stunde stehen bis mit erneutem Zusatz der halben Mengen Äthylatlösung (75 cm^3) und Benzoylchlorid (11,25 cm^3) fortgefahren wurde. Dabei schied sich ein gelber Krystallbrei ab, dessen Menge nach halbstündigem Stehenlassen durch Zugabe von 37,5 cm^3 Äthylatlösung und 5,6 cm^3 Benzoylchlorid bedeutend vermehrt werden konnte. Auf diese Weise wurde unter stetiger guter Kühlung fortgefahren, wobei der Geruch des Benzoylchlorids schliesslich vollkommen verschwand. Nach dem letzten Zusatz wurde die gut verschlossene Flasche über Nacht in den Eisschrank gestellt.

Am folgenden Morgen hatte sich die gelbe Natriumverbindung des Benzoylacetessigesters in dicker Schicht am Boden abgesetzt. Sie wurde zugleich mit dem gebildeten Kochsalz scharf abgesaugt und durch ausbreiten auf Filtrierpapier getrocknet. Aus den Mutterlaugen fällte Äther noch geringe Mengen. Ausbeute 90 bis 100 g.

Das Produkt wurde nun ohne Rücksicht auf beigemengtes Kochsalz in 250 cm^3 Wasser gelöst, auf je 40 g des Salzes 9 g Salmiak und 25 cm^3 10-prozentiges Ammoniak zugefügt und das Ganze während 10 bis 15 Minuten auf 35° bis 40° erwärmt. Bald begann eine Trübung unter reichlicher Abscheidung dunkler Öltropfen, die mit Äther aufgenommen wurden. Nach gründlichem Waschen des Auszuges, trocknen über Magnesiumsulfat und abdestillieren des Äthers wurde fraktioniert:

Druck	Badtemperatur	Siedetemperatur	Destillat
14 mm	110°	80°	Vorlauf
»	120° — 140°	100° — 125°	Schwache Destillation
»	165° — 170°	150° — 157°	Lebh. Destillation

Rückstand: Grössere Menge gefärbtes Harz.

Die Hauptfraktion war fast reiner Benzoylessigester vom Siedepunkt 155° bei 14 mm. Die Ausbeute betrug 45 g. Der Ester bildet eine farblose Flüssigkeit von angenehmem, fruchtartigem Geruch.

Darstellung des Menthylesters.

Versuche, den Benzoylessigester mit Menthol bei Temperaturen zwischen 150° bis 160° in Reaktion zu bringen, ergaben als Endprodukt einen gelben Körper vom Schmelzpunkt 172°, der als Dehydrobenzoylessigsäure, entstanden durch Alkoholabspaltung aus Benzoylessigester, identifiziert werden konnte. Er bildete sich auch schon bei tieferen Temperaturen, so z. B. bei 68-stündigem Erhitzen von Benzoylessigester mit Menthol auf dem Wasserbade. Es war auch unmöglich, den Menthylester durch Condensation von Essigsäurementhylester und Benzoësäureester mit Natriumäthylat, oder analog dem Äthylester aus Acetessigsäurementhylester und Benzoylchlorid zu erhalten.

Schliesslich gelang die Darstellung des Benzoylessigsäurementhylesters doch auf dem zuerst vergeblich eingeschlagenen Weg, nachdem durch viele Versuche die günstigste Umwandlungstemperatur gefunden worden war. Diese liegt merkwürdigerweise tiefer als beim Acetessigester, nämlich bei 120°.

19 g Benzoylessigester wurden mit 16 g Menthol während 4 Stunden in einem offenen Kölbchen im Ölbad auf 120° erhitzt. Bald setzte ein gelindes Kochen unter Entweichen von Äthylalkoholdämpfen und schwacher Gelbfärbung der Flüssigkeit ein. Nach vollendeter Umsetzung wurde das unveränderte Menthol in einem bis 125° geheizten Ölbade unter vermindertem Druck abdestilliert und das zurückgebliebene Öl in einer Krystallisierschale in der Kälte stehen gelassen. Nach kurzer Zeit begann die Krystallisation unter Bildung einer leicht schmelzbaren Masse, die durch Absaugen im Eiswassertrichter vermittelst Platinconus von anhaftendem Öl befreit und auf Ton völlig getrocknet werden konnte. Die so entstandene Krystallmasse roch noch stark nach Menthol, zeigte wie dieses die gleiche ausserordentlich grosse

Löslichkeit in allen Lösungsmitteln und denselben Schmelzpunkt 41°. Durch lösen in sehr wenig Alkohol und ausfällen durch Einstellung in Kältemischung stieg der Schmelzpunkt allmählich an; wie jedoch die Analyse ergab, war der Ester auch nach öfterem umkrystallisieren immer noch menthol-haltig. Bei den geringen Mengen des anzuwendenden Lösungsmittels bedurfte es einer 5 bis 6 maligen Krystallisation bis der analysenreine Benzoylessigsäurementhylester vom Schmelzpunkt 46° erhalten werden konnte. Die Ausbeute, die anfänglich 17 g betrug, wurde dadurch wesentlich vermindert; für die weitere Verwendung zu Synthesen war jedoch eine zweimalige Reinigung genügend.

Analyse.

0,1798 g Substanz gaben 0,4974 g CO_2 und 0,1424 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{26}O_3$:	Gefunden:
C = 75,45%	C = 75,45%
H = 8,67%	H = 8,86%

Der Benzoylessigsäurementhylester krystallisiert in kleinen, wollig verfilzten weissen Nadeln von schwachem Mentholgeruch, die in Alkalien nur schwer löslich sind und erst beim Kochen damit verseift werden. Die alkoholische Lösung des Esters gibt nach wenigen Sekunden eine tiefrote Färbung mit Eisenchlorid wie Acetessigester, in Benzol dagegen tritt auch beim Kochen keine solche auf.

Polarisation:

a) in Benzol:

Prozentgehalt der Lösung $p = 10{,}039$

Spezifisches Gewicht derselben bei 20,0° $d_4^{20} = 0{,}8906$

Sofortige Ablesung $\alpha_D = -4{,}95°$, daraus berechnet $[\alpha]_D^{20} = -55{,}36°$

Nach	1 Stunde:	−5,22°,	»	−58,38°
»	3 Stunden:	−5,52°,	»	−61,74°
»	5 »	−5,59°,	»	−62,52°
»	7 »	−5,64°,	»	−63,08°
»	9 »	−5,65°,	»	−63,19°
»	23 »	−5,71°,	»	−63,86°
»	50 »	−5,72°,	»	−63,97°

Nach dieser Zeit blieb die Drehung konstant.

b) in Alkohol.

Prozentgehalt der Lösung $p = 9{,}927$

Spezifisches Gewicht derselben bei 20,0° $d_4^{20} = 0{,}8270$

Sofortige Ablesung $\alpha_D = -4{,}63^0$, daraus berechnet $[\alpha]_D^{20} = -56{,}41^0$

Nach	$^3/_4$	Stunden:	$-4{,}65^0$,	»	$-56{,}65^0$
»	3	»	$-4{,}66^0$,	»	$-56{,}77^0$
»	6	»	$-4{,}67^0$,	»	$-56{,}89^0$

Nach 6 Stunden blieb die Ablesung dieselbe, also war nach dieser Zeit in Alkohol bereits die Enddrehung erreicht.

Semicarbazon des Benzoylessigsäurementhylesters.

6 g Benzoylessigsäurementhylester löste ich in wenig Alkohol und fügte eine konzentrierte wässerige Lösung von 2,3 g Semicarbazidchlorhydrat und 1,6 g Natriumacetat dazu. Hierauf wurde noch so lange tropfenweise Alkohol zugegeben bis in der Kälte eben klare Lösung eintrat. Nach einiger Zeit fielen die weissen, glänzenden Blättchen des Semicarbazons aus, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Ausbeute 8 g. Schmelzpunkt 163°.

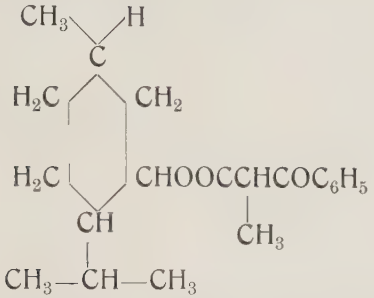
Der Körper löst sich nur schwer in Alkohol, Benzol und Eisessig. Die erstere Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung.

N-Bestimmung.

0,1724g Substanz gaben 17,9 cm^3 N_2 bei 18° und 740,5 mm Druck.

Berechnet für $C_{20}H_{29}O_3N_3$:	Gefunden:
$N = 11{,}72\,\%$	$N = 11{,}62\,\%$

Methylbenzoylessigsäurementhylester.



Vorgenommene Versuche zeigten, dass die Umsetzung zwischen substituierten Benzoylessigsäureäthylestern und Menthol sehr träge verläuft und daher oft gar nicht durchführbar ist. Dagegen ist auch der Benzoylessigsäurementhylester imstande, eine reaktionsfähige Natriumverbindung zu liefern, die sich glatt mit Halogenalkylen in Reaktion bringen lässt und dadurch die Einführung einer grossen Zahl von Gruppen in einfacher Weise gestattet. Im vorliegenden Falle wurde z. B. folgendermassen verfahren.

0,7 g Natrium wurden in 15 cm^3 abs. Alkohol gelöst, unter Kühlung 10 g Benzoylessigsäurementhylester zugefügt und hierauf 7 g Jodmethyl eingetropft, das Ganze dann auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Ausscheidung von Natriumjodid erwärmt und zum Schluss bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gegen Curcumapapier gekocht, was etwa 4 Stunden erforderte. Nun fügte ich Wasser zu und nahm den dadurch abgeschiedenen Ester mit Äther auf. Nachdem der Auszug mit Bisulfitlösung und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet war wurde der Äther abdestilliert. Es blieb ein hellgelbes, dickliches Öl, das auch bei starker Abkühlung nicht fest wurde. Erst nach mehreren Wochen begann die Abscheidung schöner Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 68° schmolzen. Krystallographische Untersuchung[1]): Hexagonal, rhombisch hemiëdrisch. Krystallformen: OR (0001); ∞ R (10$\bar{1}$0); R (10$\bar{1}$1); — 2 R (02$\bar{2}$1). Achsenlänge c = 1,399.

[1]) Diese wurde im hiesigen mineralogischen Institut von Hrn. Prof. Dr. *H. Preiswerk* ausgeführt, dem ich an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Die Krystalle sind optisch positiv, einachsig und leicht spaltbar nach der Basis OR.

Sie sind leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Analyse:

0,1585 g Substanz gaben 0,4414 g CO_2 und 0,1283 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{28}O_3$:	Gefunden:
C = 75,90 %	C = 75,95 %
H = 8,92 %	H = 9,05 %

Polarisation:

Prozentgehalt der alkoholischen Lösung	p = 10,026
Spezifisches Gewicht derselben bei 20,0°	d_4^{20} 0,8086
Ablesung bei 20° und im 1 dm Rohr	α_D = — 4,68°

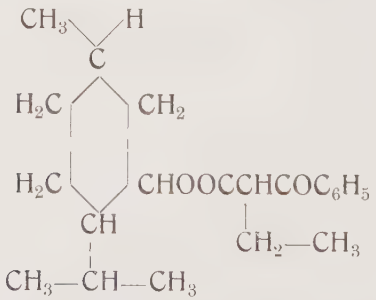
Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_D^{20} \quad \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot l}$ die spezifische Drehung des Menthylesters der Methylbenzoylessigsäure in Alkohol:

$$[\alpha]_D^{20} \quad - \mathbf{57{,}73}^\circ.$$

Auch bei längerem Stehen blieb das Drehungsvermögen völlig konstant.

Äthylbenzoylessigsäurementhylester.

(α-Benzoylbuttersäurementhylester).



0,7 g Natrium in 12 cm^3 abs. Alkohol, 10 g Benzoylessigsäurementhylester und 4 g Bromäthyl wurden in gewohnter Weise in Reaktion gebracht. Bis zum Eintritt der neutralen Reaktion war 4-stündiges Erwärmen nötig, worauf mit Wasser

zersetzt, ausgeäthert, gewaschen und gut getrocknet wurde. Bei wiederholter fraktionierter Destillation erhielt ich als Hauptmenge ein bei 208° und 10 mm siedendes Oel, von dem eine Probe verbrannt wurde.

Analyse.

0,1617 g Substanz gaben 0,4525 g CO_2 und 0,1336 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{30}O_3$:	Gefunden:
C = 76,31%	C = 76,32%
H = 9,15%	H = 9,24%

Der so gewonnene Äthylbenzoylessigsäurementhylester ist eine schwach gelbliche, ölige Flüssigkeit von gelindem, mentholartigem Geruch. Er ist leicht löslich in Eisessig, Benzol, Alkohol, Äther etc. Seine alkoholische Lösung färbt sich beim Zusatz von Eisenchloridlösung bald hellrotbraun.

Polarisation:

a) in Benzol.

Prozentgehalt der Lösung $p = 9{,}982$
Spezifisches Gewicht derselben bei 20,0° $d_4^{20} = 0{,}8879$
Ablesung bei 20° und im 1 dm Rohr $\alpha_D = -4{,}81°$

Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot l}$ die spezifische Drehung des Menthylesters der Äthylbenzoylessigsäure in Benzol:

$$[\alpha]_D^{20} = -\mathbf{54{,}27}°.$$

b) in Alkohol.

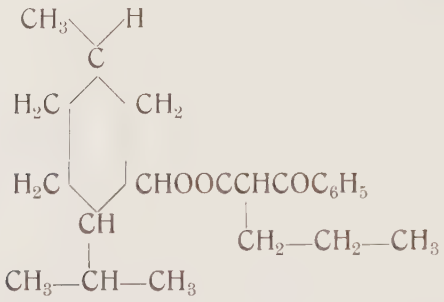
Prozentgehalt der Lösung $p = 9{,}920$
Spezifisches Gewicht derselben bei 20,0° $d_4^{20} = 0{,}8084$
Ablesung bei 20° und im 1 dm Rohr $\alpha_D = -4{,}48°$

Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot l.}$ die spezifische Drehung des Menthylesters der Äthylbenzoylessigsäure in Alkohol:

$$[\alpha]_D^{20} = -\mathbf{55{,}86}°.$$

n-Propylbenzoylessigsäurementhylester.

(α-Benzoylvaleriansäurementhylester).



Auch in diesem Falle versuchte ich die direkte Einführung der Propylgruppe mit Hilfe von 1,4 g Natrium in abs. Alkohol, 20 g Benzoylessigsäurementhylester und 10 g n-Propylbromid. Das auf die übliche Weise zuletzt erhaltene Öl blieb aber flüssig. Bei einem Versuch, es mit Hilfe der Quecksilberluftpumpe zu destillieren, trat bei 180° Badtemperatur eine Zersetzung ein, so dass auch eine Reinigung auf diesem Wege ausgeschlossen war. Dagegen gingen beim Einleiten von Wasserdampf noch geringe Mengen von flüchtigen Verunreinigungen mit diesem über und das zurückgewonnene dicke Öl besass nur noch einen schwachen, esterartigen Geruch. Es wurde in einem evacuierten Kölbchen (mit Kapillare) bei 110° getrocknet und analysiert.

Analyse.

0,1717 g Substanz gaben 0,4826 g CO_2 und 0,1437 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{32}O_3$:	Gefunden:
C = 76,69 %	C = 76,66 %
H = 9,37 %	H = 9,36 %

Die Reinheit des erhaltenen Propylbenzoylessigsäurementhylesters war also eine vollkommene. Das gelbliche Öl ist leicht löslich in den üblichen Solventien; die alkoholische Lösung wird durch Zusatz von Eisenchlorid violettrot gefärbt.

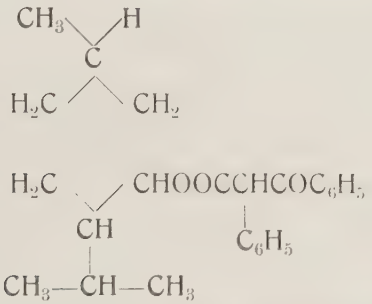
Polarisation.

Prozentgehalt der alkoholischen Lösung $p = 9{,}998$
Spezifisches Gewicht derselben bei 20,0° $d_4^{20} = 0{,}8082$
Ablesung bei 20° und im 1 dm-Rohr $\alpha_D = -4{,}23°$

Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot l.}$ die spezifische Drehung des Menthylesters der Propylbenzoylessigsäure in Alkohol

$$[\alpha]_D^{20} = -\mathbf{52{,}35°}$$

α-Phenylbenzoylessigsäurementhylester.



In der Reihe der Benzoylessigsäurementhylester ist dieser Körper der einzige, der durch Umsetzung des Äthylesters mit Menthol dargestellt werden musste, da Brombenzol zur Einführung der Phenylgruppe nicht benützt werden konnte.

Darstellung des Phenylbenzoylessigesters.[1])

C_6H_5

a) Cyandesoxybenzoïn $C_6H_5CO—CH—CN$

Ein Gemisch von 20 g trockenem Benzoësäureäthylester und 17 g Benzylcyanid (je $1^1/_4$ Mol) wurde auf 100° vorgewärmt und auf einmal 6,8 g frisch bereitetes alkoholfreies Natriumäthylat möglichst fein gepulvert dazugegeben. Unter zeitweisem Umschütteln blieb das verkorkte Gefäss zwei Tage lang stehen; dann wurde der Inhalt durch digerieren mit

[1]) *Walther* und *Schickler*, Journ. prakt. Chemie *55*. 308.

Wasser gelöst, unverändertes Cyanid durch einmaliges ausäthern entfernt und der wässerige Teil mit verdünnter Salzsäure zersetzt, wobei wegen der Entwicklung von Blausäure Vorsicht geboten ist. Das abgeschiedene Rohprodukt wurde mit Äther aufgenommen, der Auszug getrocknet und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende Öl erstarrte in der Kälte sofort zu Krystallen von Cyandesoxybenzoïn. Aus Ligroin weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 87°—90°. Ausbeute 13 g.

b) Darstellung des Esters $C_6H_5COCH(C_6H_5)—COOC_2H_5$.

Zur Verseifung des Nitrils wurde in dessen absolut alkoholische Lösung trockenes Salzsäuregas in der Kälte bis zur Sättigung eingeleitet und der gebildete salzsaure Imidoäther nach zweitägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur durch vorsichtiges Übersättigen mit Wasser zersetzt. Der Ester schied sich dabei in öligen Tropfen ab, die, mit Äther extrahiert, nach dem abdunsten des letzteren bald fest wurden. Aus heissem Ligroin kleine rhombische Prismen von angenehmen Fruchtgeruch und Schmelzpunkt 90°. Die Ausbeute entsprach der Hälfte des angewandten Nitrils; sie wurde auch durch Anwendung von absolutem Äther als Lösungsmittel nicht wesentlich verändert.

Darstellung des Menthylesters.

Eine Mischung von 9 g Phenylbenzoylessigester und 6 g Menthol wurde in einem Ölbad geschmolzen, dessen Temperatur bis 165° gesteigert wurde. Es fand dabei ein gelindes Aufsieden unter starker Alkoholentwicklung statt. Nach fünfstündigem Erwärmen wurde der Versuch unterbrochen und das Reaktionsgemisch über Nacht sich selbst überlassen. Am folgenden Morgen hatte sich eine feste Masse gebildet, die etwas gefärbt war und nach dem Abpressen auf Ton den Schmelzpunkt 95° zeigte. Ausbeute 10 g. Durch öfteres umkrystallisieren aus heissem Methylalkohol erhielt ich den Körper in weissen, seidenglänzenden, prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 116°.

Analyse.

0,1564 g Substanz gaben 0,4554 g CO_2 und 0,1150 g H_2O.

Berechnet für $C_{25}H_{30}O_3$:	Gefunden:
C = 79,32 %	C = 79,41 %
H = 7,99 %	H = 8,22 %

Der Phenylbenzoylessigsäurementhylester ist in reinem Zustande geruchlos; ältere Präparate riechen etwas nach Phenylessigsäure. Er löst sich leicht in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol und Eisessig. Mit Eisenchlorid gibt er keine Färbung in Benzollösung, auch die alkoholische Lösung wird anfangs nicht gefärbt, später etwas grünlichgelb; dagegen wird in ätherischer Lösung eine allmählich tiefer werdende Rotfärbung hervorgerufen.

Polarisation.

a) in Benzol.

Prozentgehalt der Lösung	p = 9,970
Spezifisches Gewicht derselben bei 20,0°	d_4^{20} = 0,8917
Ablesung bei 20° und im 1 dm-Rohr	α_D = + 1,79°

Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot l}$ die spezifische Drehung des Menthylesters der Phenylbenzoylessigsäure in Benzol

$$[\alpha]_D^{20} = + \mathbf{20{,}14}^0.$$

Der Ester war also in Benzollösung rechtsdrehend; diese Rechtsdrehung blieb konstant, sie war nach 125 Stunden noch dieselbe.

b) in Alkohol:

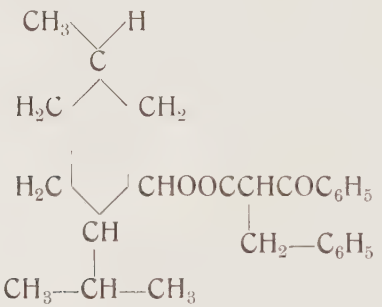
Wegen seiner Schwerlöslichkeit konnte der Ester nur in relativ verdünnter Lösung polarisiert werden; das Resultat war eine sofortige Linksdrehung, die rasch anstieg und bald konstant wurde.

Prozentgehalt der Lösung $p = 1{,}246$
Spezifisches Gewicht derselben bei $20{,}0^0$ $d_4^{20} = 0{,}7948$

Sofort. Ablesung α_D	$-0{,}12^0$,	daraus berechnet $[\alpha]_D^{20}$	$= -12{,}12^0$
Nach 2 Stunden	$-0{,}16^0$,	» »	$-16{,}15^0$
» 17 »	$-0{,}39^0$,	» »	$-39{,}38^0$
» 25 »	$-0{,}45^0$,	» »	$-45{,}44^0$
» 89 »	$-0{,}62^0$,	» »	$-62{,}60^0$

Benzylbenzoylessigsäurementhylester.

(α-Benzoylhydrozimmtsäurementhylester).



Zu der absolut alkoholischen Lösung von 0,7 g Natrium wurden 9 g Benzoylessigsäurementhylester und 4 g Benzylchlorid gegeben und das Ganze mehrere Stunden lang, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion, auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem erkalten erstarrte der Kolbeninhalt fast völlig zu einer weissen Masse; nach dem zersetzen, ausäthern und abdestillieren des Äthers hinterblieben schöne, fast reine Krystalle des Benzylbenzoylessigsäurementhylesters. Aus heissem Ligroïn krystallisiert er in prachtvollen, mehrere Centimeter langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 117^0.

Analyse.

0,1968 g Substanz gaben 0,5731 g CO_2 und 0,1481 g H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{32}O_3$:	Gefunden:
C — 79,54 %	C — 79,42 %
H — 8,22 %	H — 8,42 %

Der Ester ist geruchlos, schwer löslich in Alkohol und Ligroin, leicht in Äther, Benzol und Eisessig. Durch Eisenchlorid wird er nicht verändert.

Polarisation.

Prozentgehalt der Benzollösung $p = 10{,}035$
Spezifisches Gewicht derselben bei 20,0° $d_4^{20} = 0{,}8912$
Ablesung bei 20° und im 1-dm Rohr $\alpha_D = -5{,}44°$

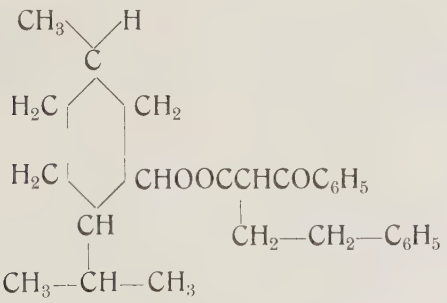
Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot l}$ die spezifische Drehung des Menthylesters der Benzylbenzoylessigsäure in Benzol

$$[\alpha]_D^{20} = -\mathbf{60{,}83}°.$$

Diese Drehung blieb während mehrtägiger Beobachtung völlig konstant.

Phenyläthylbenzoylessigsäurementhylester.

(α-Benzoyl-γ-Phenylbuttersäurementhylester).



Zu dessen Darstellung ging ich aus von 0,8 g Natrium in abs. Alkohol, 10 g Benzoylessigsäurementhylester und 7 g Phenyläthylbromid. Nach 4-stündigem Kochen unter Rückfluss war die Umsetzung beendet. Auf gewohnte Art erhielt ich zuletzt ein flüssiges Reaktionsprodukt, das unter Minderdruck von Phenyläthylbromid und durch darauffolgendes Einleiten von Wasserdampf von anderen Beimengungen befreit

wurde. Das mit Äther zurückgewonnene, dickflüssige, schwach rötliche Öl blieb nach dem trocknen im Vacuum im Eisschrank stehen. Erst nach längerer Zeit begann die Krystallisation, die bei Zimmertemperatur vollständig wurde. Auf Ton getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert weisse, prismatische Blättchen vom F. P. 77° und schwachem Blumengeruch, leichtlöslich, ausgenommen in Alkohol. Diese letztere Lösung bleibt beim Zusatz von Eisenchlorid rein gelb.

Analyse[1]).

0,1107 g Substanz gaben 0,3233 g CO_2 und 0,0840 g H_2O.

Berechnet für $C_{27}H_{34}O_3$:	Gefunden:
C = 79,75 %	C = 79,65 %
H = 8,43 %	H = 8,49 %

Polarisation.

Prozentgehalt der Benzollösung p = 9,946
Spezifisches Gewicht derselben bei 20,0° d_4^{20} = 0,8902
Ablesung bei 20° und im 1 dm Rohr α_D = — 5,02°

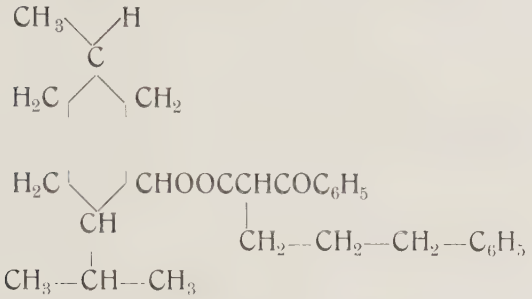
Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot l.}$ die spezifische Drehung des Menthylesters der Phenyläthylbenzoylessigsäure in Benzol:

$$[\alpha]_D^{20} = - \mathbf{56{,}70}^0.$$

[1]) Die Verbrennung wurde von Hrn. cand. phil. *Th. Lichtenhahn* ausgeführt.

Phenylpropylbenzoylessigsäurementhylester.

(α-Benzoyl-γ-Phenylvaleriansäurementhylester).



Das Ausgangsmaterial bildeten 0,7 g Natrium in 12 cm^3 abs. Alkohol, 10 g Benzoylessigsäurementhylester und 7 g Phenylpropylbromid. Nach 5-stündiger Einwirkung löste ich das gebildete Bromnatrium in Wasser und zog die abgeschiedenen Ester mit Äther aus. Durch erhitzen des Ätherrückstandes im Wasserstrahlvacuum bis auf 130° konnte das Bromid grösstenteils entfernt werden; die letzten Reste davon gingen bei der Wasserdampfdestillation über. Das zuletzt erhaltene gelbe, syrupdicke Öl, dessen Destillation selbst im Hochvacuum nicht ratsam war, blieb auch in der Kälte flüssig und wurde so analysiert.

Analyse.

0,1636 g Substanz gaben 0,4778 g CO_2 und 0,1273 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{36}O_3$:	Gefunden:
C = 79,95%	C = 79,65%
H = 8,63%	H = 8,70%

Die Substanz bestand also aus fast völlig reinem Phenylpropylbenzoylessigsäurementhylester. Das schwach riechende Öl löst sich leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln; durch Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung blaustichig rot.

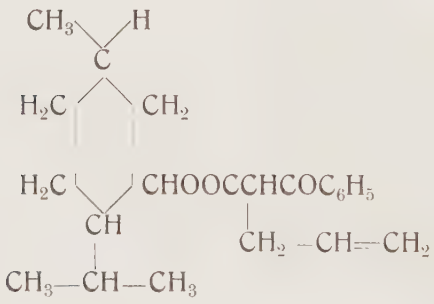
Polarisation.

Prozentgehalt der Benzollösung $p = 9{,}979$
Spezifisches Gewicht derselben bei 20,0° $d_4^{20} = 0{,}8888$
Ablesung bei 20° und im 1 dm-Rohr $\alpha_D = -3{,}90°$

Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot l}$ die spezifische Drehung des Phenylpropylbenzoylessigsäure-menthylesters in Benzol

$$[\alpha]_D^{20} = -\ \mathbf{43{,}97°}.$$

Allylbenzoylessigsäurementhylester.



Mischte man 0,8 g Natrium in abs. Alkohol mit 13,5 g Benzoylessigsäurementhylester und 6 g Allylbromid, so trat schon in der Kälte glatte Umsetzung ein und es war zur Vervollständigung der Reaktion nur noch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade nötig. Das nach dem Zersetzen und Ausäthern gewonnene helle Öl behandelte ich zur Entfernung von unverändertem Allylbromid mit Wasserdampf, worauf der gereinigte Ester im Vacuum getrocknet wurde. Erst nach mehreren Monaten erstarrte er zumeist zu schönen glänzend weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 53°. Diese sind ziemlich leicht löslich in allen Lösungsmitteln; die alkoholische Lösung wird bei Zugabe von Eisenchlorid violettrot.

Analyse:

0,1632 g Substanz gaben 0,4605 g CO_2 und 0,1307 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{30}O_3$:	Gefunden:
C = 77,14 %	C = 76,96 %
H = 8,83 %	H = 8,96 %

Polarisation:

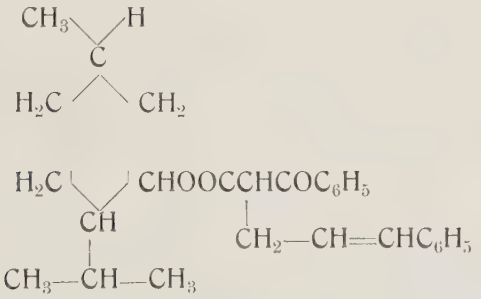
Prozentgehalt der Benzollösung	p = 9,988
Spezifisches Gewicht derselben bei 20,0°	d_4^{20} 0,8882
Ablesung bei 20° und im 1 dm Rohr	α_D = — 4,56°

Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_D^{20} \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot l}$ die spezifische Drehung des Menthylesters der Allylbenzoylessigsäure in Benzol:

$$[\alpha]_D^{20} = -\ \mathbf{51{,}40}^0.$$

Cinnamylbenzoylessigsäurementhylester.

(Styrylbenzoylessigsäurementhylester).



Zur Darstellung dieses Esters liess ich 9 g Cinnamylbromid auf eine Lösung von 10 g Benzoylessigsäurementhylester und 0,7 g Natrium in wenig abs. Alkohol einwirken. Schon in der Kälte trat starke Erwärmung auf und der Fortgang der Reaktion gab sich durch zunehmende Trübung infolge von abgeschiedenem NaBr zu erkennen. Nach kurzer Zeit schied sich plötzlich der ganze Inhalt des Kölbchens in Form

einer weissen, in Alkohol schwer löslichen Masse ab. Durch mehrfach wiederholtes Umkrystallisieren aus heissem Alkohol wurden daraus 11 g eines in glänzenden weissen Nadeln krystallisierenden Körpers erhalten. Sein Schmelzpunkt blieb jedoch immer unscharf; die Verflüssigung begann bei 82°, war aber erst bei 93° ganz vollständig. Der Körper war geruchlos, leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, schwerer in Ligroin und Alkohol in der Kälte. Durch Zusatz von Eisenchlorid wurde keine Färbung hervorgerufen, was zur Annahme einer Ketoform berechtigte.

Analyse.

I. 0,1630 g Substanz gaben 0,4821 g CO_2 und 0,1218 g H_2O
II. 0,1790 g » » 0,5274 g CO_2 » 0,1353 g H_2O

Berechnet für $C_{28}H_{34}O_3$:	Gefunden:	
C = 80,33%	I. C = 80,66%	II. C = 80,36%
H = 8,19%	H = 8,36%	H = 8,46%

Die Zusammensetzung entsprach dem Cinnamylbenzoylessigsäurementhylester.

Polarisation.

Prozentgehalt der Benzollösung $p = 9{,}965$
Spezifisches Gewicht derselben bei 20,0° $d_4^{20} = 0{,}8908$
Ablesung bei 20° und im 1 dm Rohr $\alpha_D = -4{,}27°$

Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot l.}$

$$[\alpha]_D^{20} = -48{,}10°.$$

Dieser mit der Theorie nur schwer in Einklang zu bringende Wert der spezifischen Drehung, zusammen mit dem beobachteten unscharfen Schmelzpunkt des Körpers, brachten uns auf die Vermutung, dass vielleicht unter dem Einfluss des Menthols eine Spaltung der racemischen Cinnamylbenzoylessigsäure in ihre beiden optisch aktiven Componenten eingetreten sei, wie eine solche schon in zwei früheren Fällen nachgewiesen worden war [1]). Ich versuchte daher auch bei

[1]) *Rupe* und *Häussler*, Ann. *369*. 324.
Rupe und *Kerkovius*, Ber. *45*. 1398.

der vorliegenden Substanz eine

Trennung
des d- und l-Cinnamylbenzoylessigsäurementhylesters.

Zu diesem Zweck wurde das Gemisch mit etwas kaltem Ligroin übergossen und mehrere Minuten lang kräftig durchgeschüttelt. Ich trennte hierauf durch Absaugen den ungelösten Teil ab, worauf er auf gleiche Weise mit einer neuen Menge Ligroin behandelt wurde. Nach 5- bis 6-maliger Wiederholung der Operation schmolz der getrocknete Rückstand konstant bei 102°—103°. Wie die optische Untersuchung ergab war es der Ester der l-Säure mit Menthol.

Das Filtrat mit dem in Ligroin leichtlöslichen Teil ergab nach dem eindampfen und nochmaligen umkrystallisieren einen Körper vom Schmelzpunkt 77°. Seine um ca. 60° geringere Drehung kennzeichnete ihn als den Ester der d-Säure mit Menthol.

Polarisation des l-Cinnamylbenzoylessigsäurementhylesters, F.P. = 102° — 103°.

Prozentgehalt der Benzollösung $p = 9{,}976$
Spezifisches Gewicht derselben bei 20,0° $d_4^{20} = 0{,}8907$
Ablesung bei 20° und im 1-dm Rohr $\alpha_D = -7{,}70°$

Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot l}$ die spezifische Drehung des Menthylesters der l-Cinnamylbenzoylessigsäure in Benzol

$$[\alpha]_D^{20} = -\mathbf{86{,}66}°.$$

Polarisation des d-Cinnamylbenzoylessigsäurementhylesters, F.P. = 77°.

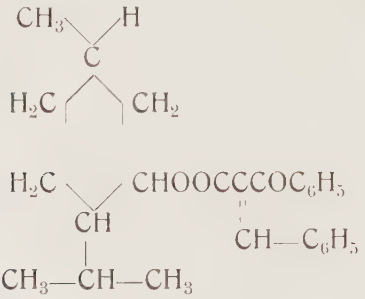
Prozentgehalt der Benzollösung $p = 9{,}954$
Spezifisches Gewicht derselben bei 20,0° $d_4^{20} = 0{,}8906$
Ablesung bei 20° und im 1 dm-Rohr $\alpha_D = -2{,}30°$

Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot l.}$ die spezifische Drehung des Menthylesters der d-Cinnamylbenzoylessigsäure in Benzol

$$[\alpha]_D^{20} = -\mathbf{25{,}95}°$$

Benzylidenbenzoylessigsäurementhylester.

(α-Benzoylzimmtsäurementhylester).



Eine Lösung von 10 g Benzoylessigsäurementhylester in 3,6 g frisch destilliertem Benzaldehyd wurde durch Kältegemisch gut abgekühlt und hierauf nach und nach mit 0,5 g chemisch reinem Piperidin versetzt. Bald begann die Abscheidung von Wassertröpfchen und bei stetiger Kühlung setzten sich nach einiger Zeit die ersten Anteile des Condensationsproduktes an den Wänden des Gefässes ab. Die Reaktion verläuft indessen lange nicht so glatt wie mit dem Äthylester [1]), so dass erst nach mehrtägigem Stehenlassen im Eisschrank abgesaugt werden konnte. Die breiige Masse wurde auf Ton getrocknet und aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Aus verd. Essigsäure krystallisiert der Benzylidenbenzoylessigsäurementhylester in glänzenden Blättchen, F.P. — 65°. Er besitzt schwachen Geruch und löst sich leicht in allen Lösungsmitteln.

Analyse.

0,1601 g Substanz gaben 0,4695 g CO_2 und 0,1118 g H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{30}O_3$:	Gefunden:
C = 79,95 %	C = 79,98 %
H = 7,75 %	H = 7,81 %

[1]) *Ruhemann*, Centralblatt *1903*. I. 1420.

Polarisation.

Prozentgehalt der Benzollösung $p = 9{,}751$
Spezifisches Gewicht derselben bei 20,0° $d_4^{20} = 0{,}8914$
Ablesung bei 20° und im 1 dm-Rohr $\alpha_D = -6{,}73°$

Hieraus berechnet nach der Formel $[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha_D \cdot 100}{p \cdot d \cdot l}$ die spezifische Drehung des Menthylesters der Benzylidenbenzoylessigsäure in Benzol

$$[\alpha]_D^{20} = -\mathbf{77{,}43}°.$$

Zusammenstellung der Resultate.

1. Alkylierte und arylierte Derivate des Acetessigsäurementhylesters, die nur ein bis zwei Kohlenstoffatome in der Seitenkette enthalten, können wie dieser durch Umsetzung der entsprechenden Äthylester mit Menthol bei höherer Temperatur erhalten werden. Für die Darstellung des Benzoylessigsäurementhylesters und des Phenylbenzoylessigsäurementhylesters ist diese Methode ebenfalls anwendbar.

2. Die höhermolekularen Äthylester der beiden Ketosäuren sind zu der erwähnten Umsetzung nicht mehr befähigt.

3. Die Reaktion zwischen Äthylestern und Menthol ist unter gewissen Versuchsbedingungen umkehrbar. Auf diesem Wege ist es möglich, optisch aktive Acetessigester darzustellen.

4. In den Menthylestern der Acetyl- und der Benzoylessigsäure sind die Wasserstoffatome der $CO\,CH_2$-Gruppe succesive durch Natrium ersetzbar; die dadurch entstehenden Natriumverbindungen setzen sich mit Halogenderivaten um, wenn auch etwas langsamer als diejenigen der Äthylester.

5. Durch Condensation von Benzaldehyd mit Benzoylessigsäurementhylester bei Gegenwart von Piperidin entsteht die Benzalverbindung dieses Esters.

6. Phenylacetessigsäure, Benzylacetessigsäure, Phenylbenzoylessigsäure und Cinnamylbenzoylessigsäure sind durch Veresterung mit Menthol sterisch gespalten worden in ihre optisch aktiven Componenten.

7. Das spezifische Drehungsvermögen der Äbkömmlinge des Benzoylessigsäurementhylesters ist im allgemeinen kleiner als das der entsprechenden Acetylverbindungen, weil auch hier der Ersatz von Methyl durch Phenyl eine schwächende Wirkung ausübt.

8. Die Derivate des Acet- und Benzoylessigsäurementhylesters mit aromatischen Substituenten sind in ihrem Drehungsvermögen direkt abhängig von den desmotropen Formen, der Keto- und Enolform, in denen diese Körper auftreten können. Häufig wird die Ketoform direkt erhalten, indem das Menthol bei der Veresterung eine sterische Spaltung hervorruft (siehe 6); die Ketoform entspricht dann der optisch aktiven Säure. Sie kann sich entweder mehr oder weniger rasch in die inaktive Enolform umlagern (Phenylacetessigsäurementhylester in Benzol, Phenylbenzoylessigsäurementhylester in Alkohol), was mit einer starken Drehungsänderung, Wechsel des Vorzeichens, verbunden ist, oder aber die Ketoform bleibt beständig wie beim Phenylbenzoylessigsäurementhylester in Benzol und beim Cinnamylbenzoylessigsäurementhylester, bei welch letzterem beide, die d- und die l-Form gefunden worden sind.

9. Phenylacetessigsäurementhylester ist in Benzollösung rechtsdrehend; die Aktivität sinkt aber in kurzer Zeit auf den Wert Null herab und die Lösung wird schliesslich stark linksdrehend, weil das asymmetrische Kohlenstoffatom der Säure beim Übergang in die Enolform seine Asymmetrie verliert.

10. Phenylbenzoylessigsäurementhylester zeigt in Benzollösung eine starke Rechtsdrehung, die konstant bleibt, während seine alkoholische Lösung von Anfang an linksdrehend ist und langsam eine stärkere Linksdrehung annimmt.

11. Während gewöhnlich Alkohol die Enolisierung zurückdrängt und Benzol sie beschleunigt, ist dies in einigen Fällen umgekehrt, z. B. beim Phenylbenzoylessigsäurementhylester.

12. Durch die Einführung von Seitenketten wird die Stabilität der Ketoformen bedeutend vergrössert.

13. Die auffallend hohe Drehung der Benzalverbindung des Benzoylessigsäurementhylesters muss wie die des α-Benzylzimmtsäurementhylesters auf die 1 : 5-Stellung der Phenylgruppe zum asymmetrischen Komplexe zurückgeführt werden.

14. In vielen Fällen, besonders beim Ersatz von Methyl durch Phenyl, gibt die spezifische Drehung die konstitutiven Änderungen besser wieder als die molekulare Drehung.

Neu dargestellte und beschriebene Körper:

1. Menthylester der Methylacetessigsäure.
2. » » n-Propylacetessigsäure.
3. » » sek. Octylacetessigsäure.
4. » » d-α-Phenylacetessigsäure.
5. » » l-Benzylacetessigsäure.
6. » » Dibenzylacetessigsäure.
7. » » Phenyläthylacetessigsäure.
8. Äthylester » »
9. Menthylester » Phenylpropylacetessigsäure.
10. » » Allylacetessigsäure.
11. » » Cinnamylacetessigsäure.
12. Äthylester der optisch aktiven Phenylacetessigsäure.
13. Menthylester der Benzoylessigsäure.
14. Semicarbazon des Benzoylessigsäurementhylesters.
15. Menthylester der Methylbenzoylessigsäure.
16. » » Äthylbenzoylessigsäure.
17. » » n-Propylbenzoylessigsäure.
18. » » d-α-Phenylbenzoylessigsäure.
19. » » Benzylbenzoylessigsäure.
20. » » Phenyläthylbenzoylessigsäure.
21. » » Phenylpropylbenzoylessigsäure.
22. » » Allylbenzoylessigsäure.
23. » » d-Cinnamylbenzoylessigsäure.
24. » » l- »
25. « « Benzylidenbenzoylessigsäure.

Inhalts-Verzeichnis.

	Seite
Einleitung	5
Theoretischer Teil	7
Eyperimenteller Teil	31
Acetessigsäurementhylester und Derivate .	31 — 36
Benzoylessigsäurementhylester und Derivate	63 — 85
Vita	91

Vita.

Ich, Eduard Lenzinger von Basel, bin geboren am 30. März 1889 in Vevey, Kanton Waadt, als Sohn des Postbureauchefs Jakob Lenzinger und dessen Ehefrau Hanna, geb. Pfeiffer. Nach der Übersiedlung meiner Eltern nach Basel besuchte ich die hiesige Primarschule, dann die untere und obere Realschule, wo ich im Herbst 1907 die Maturitätsprüfung bestand. Seit meiner darauffolgenden Immatrikulation widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität Basel.

Ich arbeitete zuerst in der anorganischen Abteilung unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fichter und trat hierauf nach bestandenem ersten Verbandsexamen in die unter der Aufsicht von Herrn Prof. Dr. Rupe stehende organische Abteilung über. Auf dessen Anregung und unter dessen Leitung begann ich im Frühjahr 1911 nach Ablegung des zweiten Verbandsexamens mit der Ausarbeitung der vorliegenden Dissertation, die ich im Juli 1912 abschloss.

Seit Beginn des Sommersemesters 1912 bekleide ich die Stelle eines Unterrichtsassistenten an der organischen Abteilung des chemischen Instituts.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: R. Nietzki, H. Rupe, Fr. Fichter, Ed. Hagenbach-Bischoff†, A. Hagenbach, R. Fueter, O. Spiess, H. Kreis, H. Veillon, A. Bernoulli, H. Zickendraht und J. Obermiller.

Allen meinen verehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen bleibenden Dank aus für die erhaltenen Belehrungen und Anregungen.